

**HETEROCYCLISCHE [1.1.0]-, [1.1.1]- und
CARBOCYCLISCHE [2.2.1]-TRIS- σ -HOMOBENZOLE**

INAUGURAL - DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwigs-Universität
zu Freiburg im Breisgau

vorgelegt von
KLAUS-HELMUT MÜLLER
aus Graz

1981

HETEROCYCLISCHE [1.1.0]-, [1.1.1]- und CARBOCYCLISCHE [2.2.1]-TRIS- σ -HOMOBENZOLE

INAUGURAL - DISSERTATION

**zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwigs-Universität
zu Freiburg im Breisgau**

vorgelegt von

KLAUS-HELMUT MÜLLER

aus Graz



1981

Dekan : Prof. Dr. K. Bauer

Leiter der Arbeit : Prof. Dr. H. Prinzbach

Referent : Prof. Dr. H. Prinzbach

Korreferent : Prof. Dr. G. Schill

Tag der Bekanntgabe des Prüfungsergebnisses:

2. Juli 1981



Teile dieser Arbeit wurden veröffentlicht in:

*M. Breuninger, B. Gallenkamp, K.-H. Müller, H. Fritz, H. Prinz-
bach, J.J. Daly und P. Schönholzer, Angew. Chem. 91, 1030 (1979)*

*H. Prinzbach, K.-H. Müller, C. Kaiser und D. Hunkler, Tetra-
hedron Lett. 1980, 3475*

*R. Schwesinger, M. Breuninger, B. Gallenkamp, K.-H. Müller,
D. Hunkler und H. Prinzbach, Chem. Ber. 113, 3127 (1980)*

*M. Breuninger, R. Schwesinger, B. Gallenkamp, K.-H. Müller,
H. Fritz, D. Hunkler und H. Prinzbach, Chem. Ber. 113, 3161 (1980)*

Nicht die Wahrheit, in deren Besitz irgend ein Mensch ist, oder zu seyn ver-
meynet, sondern die aufrichtige Mühe, die er angewandt hat, hinter die Wahrheit
zu kommen, macht den Werth des Menschen. Denn nicht durch den Besitz,
sondern durch die Nachforschung der Wahrheit erweitern sich seine Kräfte,
worinn allein seine immer wachsende Vollkommenheit besteht. Der Besitz macht
ruhig, träge, stolz —

Wenn Gott in seiner Rechten alle Wahrheit, und seiner Linken den einzigen
immer regen Trieb nach Wahrheit, obschon mit dem Zusatze, mich immer und
ewig zu irren, verschlossen hielte, und spräche zu mir: wähle! Ich fiel ihm mit
Demut in seine Linke, und sagte: Vater gieb! die reine Wahrheit ist ja doch nur
für dich allein!

Lessing, Eine Duplik. 1778.

Meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Prinzbach, gilt mein besonderer Dank für das stete Interesse und die Anregungen bei der Fertigstellung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. H. Fritz von der Ciba-Geigy AG (Basel) danke ich für die Aufnahme von ^1H -/ ^{13}C -NMR-Spektren und wertvolle Diskussionsbeiträge.

INHALTSVERZEICHNIS

=====

A.	EINLEITUNG	1
B.	ALLGEMEINER TEIL	8
Kap. 1	<u>Nucleophile Substitution an cis- und trans-Benzoltrioxid</u>	8
Kap. 1.A	Reaktionen mit Benzylmercaptan	8
Kap. 1.A.1	Substitution an cis-Benzoltrioxid <u>1</u>	8
Kap. 1.A.2	Substitution an trans-Benzoltrioxid <u>3</u>	10
Kap. 1.B	Reaktion von cis-Trioxid mit Chloramin B	17
Kap. 1.C	Zinntetrachlorid-katalysierte Oxiranöffnung von cis- und trans-Trioxid mit Aceton	21
Kap. 2	<u>Kinetische Untersuchungen von cis-Benzol-triiminverbindungen</u>	26
Kap. 2.1	Thermolyse des Grundsystems <u>22</u>	27
Kap. 2.2	Thermolyse von Trimesyltriimin <u>23c</u>	28
Kap. 2.3	Synthese und Isomerisierung des Triimin-Acrylnitril-Adduktes <u>23h</u>	29
Kap. 2.4	Synthese und Isomerisierung des Triimin-Acrylester-Adduktes <u>23i</u>	31
Kap. 2.5	Trichlortriimin <u>23j</u> und Tribromtriimin <u>23k</u>	35
Kap. 3	<u>Fragmentierende Cyclisierungen von 4,7-Di-hydro-1H-1,4,7-triazonin-Derivaten</u>	38
Kap. 3.1	Thermolyse des Acrylnitril-Adduktes <u>24h</u>	41
Kap. 3.2	Thermolyse des Acrylester-Adduktes <u>24i</u>	43
Kap. 3.3	Thermolyse des Harnstoffes <u>24f</u>	44
Kap. 3.4	Thermolyse des Tosylats <u>24a</u>	45
Kap. 4	<u>Synthese von Dichlordiimin 39j</u>	48
Kap. 5	<u>Synthese und Isomerisierung des cis-Bisoxa-aza-tris-σ-homobenzols 44</u>	52
Kap. 5.1	Hydroxiaminierung von anti-cis-Dibromid <u>48</u>	52

Kap. 5.2	Cyclisierung von <u>51</u> mit DBN	61
Kap. 5.3	Cis-Bisoxa-aza-tris- σ -homobenzol <u>44</u>	64
Kap. 5.4	$\sigma \rightarrow \pi$ -Isomerisierung von <u>44</u>	67
Kap. 6	<u>Versuche zur Synthese von cis-Oxa-aza-bis-</u> <u>σ-homobenzol <u>61</u> aus <u>44</u> bzw. <u>52</u></u>	69
Kap. 6.1	Katalytische Hydrierung von <u>52m</u>	69
Kap. 6.2	Reduktive Bromidsubstitution in <u>52</u> mit Tri- n-butylzinnhydrid	73
Kap. 6.3	Jodid-induzierte Eliminierung von β -Brom- tosylat in <u>59m</u>	74
Kap. 6.4	Na-Borarat-Reduktion von <u>44m</u>	75
Kap. 6.5	Katalytische Oxiranöffnung in <u>44</u>	77
Kap. 7	<u>Synthese des cis-Oxa-aza-bis-σ-homoben-</u> <u>zols <u>61m</u></u>	78
Kap. 7.1	Isolierung und Charakterisierung der ersten Fraktion	79
Kap. 7.2	Isolierung und Charakterisierung der zweiten Fraktion	82
Kap. 7.2.1	Aminodioxid <u>70m</u>	84
Kap. 7.2.2	Aminoalkohol <u>77m</u>	85
Kap. 7.3	Isolierung und Charakterisierung der dritten Fraktion	86
Kap. 7.4	Epoxidierung der Allylamine <u>79m</u> und <u>80m</u>	90
Kap. 7.4.1	Umsetzung von <u>79m</u> mit m-Chlorperbenzoesäure	90
Kap. 7.4.2	Umsetzung von <u>80m</u> mit m-Chlorperbenzoesäure	92
Kap. 7.5	Versuch zur Dehydratisierung von <u>62m</u>	95
Kap. 7.6	Darstellung von cis-Oxa-aza-bis- σ -homo- benzol <u>61m</u>	101
Kap. 7.7	Thermische Isomerisierung von <u>61m</u>	106
Kap. 7.8	Cyclopropanierung von <u>61m</u>	111
Kap. 7.9	Thermolyse von <u>100m</u>	115
Kap. 8	<u>Hydroxiaminierung von Cyclohexadien-monoxid</u>	118
Kap. 8.1	Synthese des Aminoalkohols <u>107m</u>	118
Kap. 8.2	Saure Hydrolyse von <u>107m</u>	122

C.	ZWEITER TEIL	128
Kap. 1	<u>Synthese und thermisches Verhalten von Homobasketen-Derivaten</u>	129
Kap. 1.1	Synthese von Basketenoxid <u>119</u>	131
Kap. 1.2	Synthese von Basketenimin <u>123</u> und <u>124</u>	132
Kap. 1.3	Cyclopropanierung von <u>116</u>	138
Kap. 2	<u>Thermisches Verhalten der Homobasketene <u>119</u>, <u>128</u> und <u>127</u></u>	140
Kap. 2.1	Thermisches Verhalten von <u>119</u>	140
Kap. 2.1.1	Thermolyse von <u>119</u> in Lösung	140
Kap. 2.1.2	Gasphasenpyrolyse von <u>119</u>	141
Kap. 2.2	Thermisches Verhalten von Homobasketen <u>128</u>	142
Kap. 2.2.1	Thermolyse von <u>128</u> in Lösung	142
Kap. 2.2.2	Gasphasenpyrolyse von <u>128</u>	143
Kap. 2.3	Thermische Umwandlung von Homobasketen <u>127</u>	144
Kap. 2.3.1	Thermolyse von <u>127</u> in Lösung	144
Kap. 2.3.2	Gasphasenpyrolyse von <u>127</u>	145
Kap. 3	<u>Übergangsmetall-katalysierte Reaktionen der Homobenzole <u>119</u>, <u>124</u> und <u>128</u></u>	146
Kap. 3.1	Reaktionen von Basketenoxid <u>119</u>	147
Kap. 3.2	Reaktionen von Basketenimin <u>124</u>	149
Kap. 3.3	Reaktionen von Homobasketen <u>128</u>	152
Kap. 4	<u>Chemie der Propenocubane</u>	157
Kap. 4.1	Reaktionen unter Substitution des allylständigen Chloratoms	157
Kap. 4.2	Halogenfreie Propenocuban-Derivate	162
Kap. 5	<u>Darstellung von Tricyclo[4.3.2.0^{2,5}]undeca-3,7,10-trien-Derivaten</u>	169
Kap. 5.1	Gasphasenpyrolyse von <u>132</u>	170
Kap. 5.2	Gasphasenpyrolyse von <u>152</u>	172
Kap. 5.3	Gasphasenpyrolyse von <u>153</u>	173
D.	NOMENKLATUR POLYCYCLISCHER RINGSYSTEME	177
E.	APPENDIX	180

- IV -

F.	EXPERIMENTELLER TEIL	189
	EXPERIMENTELLER TEIL ZU B	192
	EXPERIMENTELLER TEIL ZU C	275
G.	KINETISCHE MESSUNGEN	321
H.	LITERATURVERZEICHNIS	328

A. EINLEITUNG

=====

Der formale Ersatz der "Doppelbindungen" in Benzol durch (Hetero)dreiringe führt zur Stoffklasse der Mono-, Bis- und Tris- σ -homobenzole. Diese Verbindungen stellen in unserem Arbeitskreis ein wichtiges Arbeitsgebiet dar, da ihre Chemie interessante präparative und mechanistische Aspekte beinhaltet. Dies sei im folgenden kurz skizziert:

1) $\sigma \rightarrow \pi$ - Isomerisierung, Synthese mittlerer Ringe

Nahezu alle Verbindungen mit cis-konfigurierten Dreiringen sind zu einer thermischen Isomerisierung im Sinne einer $\sigma \rightarrow \pi$ -Cycloreversion befähigt. Dies bedeutet einen wertvollen präparativen Einstieg in die Chemie der sieben-, acht- und neungliedrigen (Hetero)cyclen:

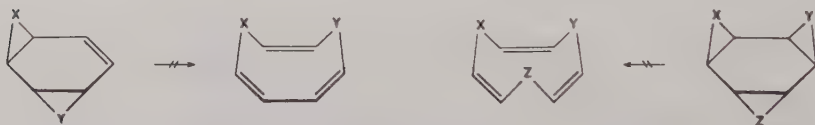
	X	Y	Z	cis	trans
	C			1	
	O			2-9	
	N			10-15	
	C	C		16-25	17,23,26-33
	C	O		21,34-37	21,38,39
	C	N		34,35,40,41	-----
	O	O		42-49	6,45,50,51
	N	N		37,52-59	57,60
	O	N		59,61-63	-----
	C	C	C	16	22,30,32,38,64-69
	C	C	O	} 22,34-37	19-22
	O	C	C		30,34,35,37,70
	C	C	N	} 21,22,34	21
	N	C	C		-----
	N	O	C	} 35,40,41,70	59,62
	C	O	N		-----
	C	N	O	} 59,62	-----
	C	O	O		50,71
	O	O	C	} 50,71	21,39,72-76
	C	N	N		78
	N	N	C	} 53,77	53
	O	O	O		6,44,45,79,83-92
	N	N	N	} 37,53,54,59	78
					93-98
	N	N	O	} 53	53
	O	N	N		60
	O	O	N	} 59,61	-----
	N	O	O		57,99

Entsprechendes Verhalten weisen auch die einfach überbrückten cis-Bis- und cis-Tris- σ -Homobenzole auf ¹⁰⁰⁾, wohingegen sich die nullüberbrückten Derivate auf andere Art und Weise zu stabilisieren vermögen ¹⁰¹⁾.

Keine Umwandlung zum Monocyclus- auch bei cis-Geometrie - gehen alle Systeme mit X (Y,Z) = S ¹⁰²⁾, SO bzw. SO₂ ¹⁰⁷⁾ und N-NO ⁵⁸⁾ ein, da hier die C-X(-Y,-Z)-Bindungsspaltung eine niedrigere Aktivierungsenergie aufweist als die zur Isomerisierung notwendige C-C-Spaltung.

2) Mechanistische Aspekte der $\sigma \rightarrow \pi$ - Isomerisierung

Im Gegensatz zu den cis-Homobenzolen gehen die trans-konfigurierten Isomeren bei thermischer Aktivierung in der Regel nur unspezifische Zersetzungsreaktionen, meist erst bei wesentlich höheren Temperaturen, ein.



Diese Diskrepanz im Reaktionsverhalten ist eines der Kriterien im Konzept des homoaromatischen Übergangszustandes. Demnach führt die gleichzeitige oder nahezu gleichzeitige disrotatorische Öffnung der Dreiringe - als $[\sigma 2_s + \sigma 2_s + \sigma 2_s]$ -Prozeß "symmetrieerlaubt" ¹¹⁰⁾ - zu einem Übergangszustand, der durch homoaromatische Wechselwirkung stabilisiert ist.



Diese Stabilisierung kann bei den trans-Isomeren nicht zur Geltung kommen, da sie eine Geometrie voraussetzt, die letztlich zu Acht- und Neunringen mit zwei trans-konfigurierten Doppelbindungen führen müßte ^{111,112)}. Die ebenfalls "erlaubte" $[\sigma 2_s + \sigma 2_a + \sigma 2_a]$ -Cycloreversion hingegen liefert keinen Beitrag zur homoaromatischen Stabilisierung.



Daher werden andere Reaktionswege beschriftet.

Seit der Einführung des Begriffes "Homoaromatizität" durch S.WINSTEIN ¹¹³⁾ ist dieses Phänomen vor allem an geladenen Systemen beobachtet worden. Einen Überblick über die umfangreichen Arbeiten zu diesem Thema bietet Lit. ^{114,115)}.

Obwohl die Homoaromatizität bei neutralen Species als Grundzustandsphänomen nur eine untergeordnete Rolle zu spielen scheint ¹¹⁵⁻¹¹⁷⁾, ist ihr stabilisierender Einfluß auf den Übergangszustand durch viele Beispiele von $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Isomerisierungen eindrucksvoll dokumentiert.

Umfangreiche kinetische Studien zur Cycloreversion von cis-Bis- und cis-Tris- σ -homobenzolen liefern nach den bislang vorliegenden Erkenntnissen ein in sich konsistentes Bild davon, in welchem Ausmaß die Aktivierungsenergie durch die Natur von X, Y und Z bzw. deren Substituenten beeinflusst wird. Insbesondere auch die Frage nach dem additiven Beitrag eines einzelnen Cyclopropan-, Aziridin- und Oxiran-Ringes kann heute als beantwortet gelten. Als Richtwerte mögen folgende Zahlen dienen:

Ersatz von 	gegen 	: Zunahme von $\Delta G^\ddagger$ um ca. $8-9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Ersatz von 	gegen 	: Zunahme von $\Delta G^\ddagger$ um ca. $12-13\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ R = Sulfonyl
Ersatz von 	gegen 	: Zunahme von $\Delta G^\ddagger$ um ca. $21-29\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

3) Homobenzole als Vorstufen für polyfunktionelle Cyclohexan und Cyclohexen-Derivate

Die vielfältigen präparativen Einsatzmöglichkeiten der Aziridin- und speziell Oxiran-Ringe können je nach Substrat und Reaktionsbedingungen gezielt ein-, zwei- und dreimal ausge-

nutzt werden. Vor allem die Substitution mit einer Vielzahl von mono- (und teilweise di-)valenten C-, O-, N-, S-, Hydrid- und Halogenid-Nucleophilen ist eingehend untersucht worden. Einerseits stellen die Reaktionsprodukte Vorstufen für weitere Vertreter der Homobenzol-Klasse dar, andererseits sind biologisch interessante Verbindungen wie Amino-^{57,59-61)} und Imino-⁵⁹⁾ Kondurite, Aminoquercitole ⁵⁹⁾ und -inosite^{53,54,87,119)} und vor allem Streptamin ^{54,87,120)} und 5-Desoxistreptamin ¹¹⁹⁾ mit teilweise konkurrenzlos hohen Ausbeuten zugänglich geworden.

Aufgrund seiner guten Darstellbarkeit kommt dabei dem "cis-Benzoltrioxid" ^{*,79,80,82)} (X = Y = Z = Sauerstoff) als Substrat die größte Bedeutung zu. Nicht unerwähnt sollen auch die umfangreiche Inosit- und Anhydroinosit-Chemie sowie 2-Desoxistreptamin bleiben, die sich von dessen Synthesestufen ableiten ^{54,87,122-126)}.

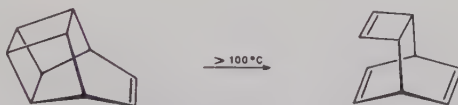
4) 1,4-Diheterocine als potentielle Bishetero-Aromaten

Durch $\sigma \rightarrow \pi$ -Isomerisierung von cis-Bishomobenzolen (X, Y = Heteroatom) werden Cycloocta-1,4,7-triene erhalten, die unter Einbeziehung der freien Elektronenpaare von X und Y als 10π -Elektronensysteme im Sinne der Hückel-Regel ¹²⁷⁾ die Voraussetzung für aromatischen Charakter mit sich bringen. Während 1,4-Dioxocin aufgrund von NMR-Daten und chem. Verhalten als eine nicht-ebene und nicht-aromatische, olefinische Verbindung ausgewiesen ist ⁴²⁾, ließ sich bei dem 1,4-Diaza-System eine interessante Abhängigkeit vom N-Substitutionscharakter beobachten: Akzeptor-substituierte Derivate sind immer paratrop; gute Donatoren hingegen erzwingen Einebnung und diatropes Verhalten ^{55,56,58)}.

^{*)} Es wird im Text die einfachere "Homobenzol"-Nomenklatur verwendet; die Bezifferung erfolgt aber nach den im Exp. Teil gegebenen systematischen Polycycloalkan-Namen ¹²¹⁾.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in zwei Abschnitte: Im ersten Teil wird unter Bezug auf die genannten Aspekte die Chemie diverser Oxa- und Aza-Homobenzolverbindungen beschrieben, während der zweite Teil eine nahezu reine Kohlenwasserstoff-Chemie, die sich von Basketen (= Ethenocuban) ableitet, zum Inhalt hat. Um die Grenzen des Konzepts von der Homoaromatizität abzustecken, werden in jüngster Zeit nämlich intensiv solche Verbindungen untersucht, die sich durch formalen Ersatz von Benzol-"Doppelbindungen" durch Vierringe (Cyclobutan, Cyclobuten und Cyclobutanon) ableiten. Somit wird also der Übergang von den [1.1]- zu den [2.1]- und [2.2]-Bishomobenzolen ^{24,25,128-136}) und von den [1.1.1]- zu den [2.1.1]-, [2.2.1]- und [2.2.2]-Tris-homobenzolen ^{24,25,129,130,132,134-142}) vollzogen. Da mit steigender Ringgröße trans-Doppelbindungen immer stärker begünstigt werden, sollten zunehmend auch "Vierring-Homobenzole" mit trans-Konfiguration zur thermischen Cycloreversion neigen. Die bisherigen Ergebnisse in dieser Richtung bestätigen diese Erwartungen ^{24,25,140}).

Basketen, das als ein zweifach nullüberbrücktes [2.2]-Bishomobenzol aufgefaßt werden kann, isomerisiert oberhalb 100°C zum sogenannten "Nenitzescu"-Kohlenwasserstoff ¹⁴³):



Formal entspricht diese Reaktion einer Retro[2 π +2 π]-Cycloaddition wie sie bei den nullüberbrückten [1.1]-Bishomobenzolen auftritt ¹⁰¹):



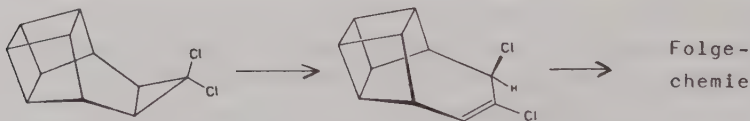
Wie jedoch Abfangversuch mit Dienophilen ¹⁴³⁻¹⁴⁹) und Deuterium-Markierungsexperimente ¹⁴³) gezeigt haben, findet primär eine Retro-Diels-Alder-Reaktion ($\sigma \rightarrow \pi$ -Isomerisierung) statt,

der sich eine Cope-Umlagerung anschließt:



Um zu klären, inwieweit der Ersatz der Doppelbindung im Basketen durch Dreiringe die Bereitschaft zur Cycloreversion beeinflusst (zweifach nullüberbrücktes [2.2.1]-Trishomobenzol), sollte ursprünglich das thermische Verhalten dieser Systeme untersucht werden:

Als jedoch die Thermolyse des Dichlorhomobasketens ($X = \text{CCl}_2$) unter disrotatorischer Cyclopropanöffnung einen Einstieg in die Propenocuban-Chemie ermöglichte, wurden bevorzugt dessen präparative Einsatzmöglichkeiten verfolgt.



Zusammenfassend lassen sich als Aufgabenstellungen der vorliegenden Arbeit folgende Themen nennen:

Erster Teil:

- 1) Untersuchungen des Reaktionsverhaltens von cis- und trans-Benzoltrioxid gegenüber Benzylmercaptan sowie Aceton/ SnCl_4 . Für das cis-Trioxid sollte obendrein die Frage geklärt werden, ob Chloramin B als markiertes divalentes 1,1-N-Nucleophil zur Substitution befähigt ist.
- 2) Kinetische Messungen an N-Alkyl- und N-Sulfonyl-Derivaten des cis-Benzoltriimins sollten Aufschlüsse über den Substituenteneinfluß auf die Aktivierungsparameter geben.
- 3) Mit dem N,N'-Dichlortriimin war die Möglichkeit gegeben, das cis-Dichlordiimin darzustellen. Da lediglich N-Sulfo-

nyl-Derivate eine zur Isolierung ausreichende Beständigkeit aufweisen, bestand nach den Erfahrungen mit cis-Trichlortriimin die Hoffnung, einen weiteren stabilen Vertreter dieser Substanzklasse zu gewinnen.

- 4) Nach Beobachtungen von R. SCHWESINGER geht das Isomerisierungsprodukt von cis-Trimethyltriimin eine thermische Folgereaktion zu 1,4-Dihydro-1,4-dimethyl-pyrrolo[3,2-b]-pyrrol ein. Um festzustellen, ob es sich um ein allgemeingültiges Reaktionsprinzip der 1,4,7-Triazacyclonona-triene handelt, sollte das Verhalten weiterer N-Alkyl- sowie N-Acyl- und N-Sulfonyl-Derivate untersucht werden.
- 4) Um die Frage nach der Additivität einzelner Dreiringe zum Gesamtbetrag der Aktivierungsenergie der $\sigma \rightarrow \pi$ -Isomerisierung besser abschätzen zu können, wurde die Synthese des cis-Bisoxa-aza-tris- σ -homobenzols in Angriff genommen.
- 6) Mit der Darstellung des cis-Oxa-aza-bis- σ -homobenzols sollten der Einstieg in das 4H-1,4-Oxazocin-System (Aromatizität ?) sowie zum ersten dreifach gemischten Tris- σ -homobenzol ($X = CH_2$, $Y = O$, $Z = N-R$) ermöglicht werden.

Zweiter Teil:

- 1) Es erschien lohnenswert, einige präparative Aspekte der Homobasketen-Verbindungen unter Zuhilfenahme von Silber- und Rhodium-Katalysatoren sowie bei thermischer Aktivierung zu untersuchen. Darüberhinaus sollten einige Isomerisierungsprodukte geeignet sein, den Anisotropieeffekt von Cyclopropan-, Aziridin- und Oxiran-Ringen auf die chemische Verschiebung von Olefinsignalen zu vergleichen.
- 2) In Zusammenarbeit mit Herrn Prof. Volz (Universität Karlsruhe) war die Möglichkeit gegeben, Vorstufen zur Erzeugung eines polycyclischen $C_{11}H_{11}$ -Kations bereitzustellen.
- 3) Es galt die Frage zu beantworten, ob Propenocuban-Derivate einen neuen Zugang zu dem Tricyclo[4.3.2.0^{2,5}]undeca-3,7,10-trien-System ermöglichen.

B. ALLGEMEINER TEIL

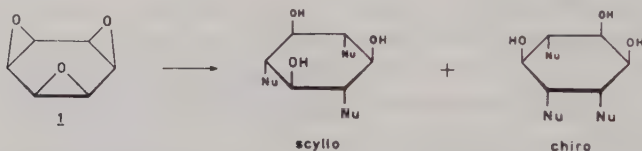
=====

Kap. 1 Nucleophile Substitution an cis- und trans-Benzoltrioxid

Kap. 1.A. Reaktionen mit Benzylmercaptan

Kap. 1.A.1 Substitution an cis-Benzoltrioxid 1

Sofern Nachbargruppenbeteiligungen ausgeschlossen sind ¹⁵⁰⁾, kann im cis-Benzoltrioxid 1 die Öffnung der drei Oxiranringe mit Nucleophilen zu zwei Produkten führen:



Bei Verwendung monovalenter Reagenzien ist auf der Stufe der Zweitsubstitution der 1,2-Angriff ¹⁵¹⁾ weit bevorzugt, sodaß chiro-konfigurierte Produkte mit hoher Selektivität erhalten werden, vgl. Tab. 1:

Nucleophil	Proz. chiro	Proz. scyllo	Literatur
H_2O/H^+	91 %	1 - 2 %	154
$H_2N-CH_3^*)$	61 %	nicht nachw.bar	54
N_3^-	83 %	8 %	54,95
Br^-	76 %	nicht nachw.bar	152
	+ 8 % Elim.pr.		
$S=C(NH_2)_2/H^+$	90 %	" "	108,109
$H_2S-CH_2-C_6H_5$	96 %	" "	54

Tab. 1 Produktverteilung bei SN-Reaktionen an cis-Benzoltrioxid

Um für die geplante Umsetzung von trans-Trioxid mit Benzylmercaptan vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, schien es

*) Eine Wiederholung des Versuches zeigte, daß zu erheblichem Ausmaß undefinierte Zersetzungsprodukte auftreten (Schwarzfärbung !). Geringe Anteile des symmetrischen Öffnungsproduktes können nicht ausgeschlossen werden.

ratsam, die Reaktion an 1 noch einmal zu überprüfen. Die Umsetzung von 1 in wenig Methanol unter Schutzgas ist mit überschüssigem Reagens in Gegenwart kat. Mengen an Na-Methylat nach 10 h bei 60°C beendet. Die dünnschichtchromatographische Aufarbeitung liefert in 96% das bereits beschriebene ⁵⁴⁾ 1,2,4-Trisubstitutionsprodukt und in ca. 3% das scyllo-Isomere 2a, Schmp.: 81°C. Stereochemie und Symmetrie des Triols sowie seines Triacetats 2b (Schmp.: 168.5°C) werden im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum durch lediglich zwei Signale für das Cyclohexan-Gerüst belegt:

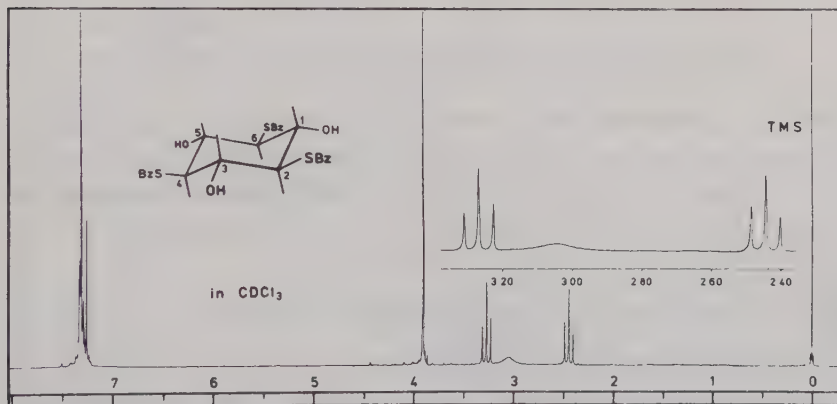


Abb. 1: 250 MHz-NMR von 2a

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.46 (t, 2-, 4-, 6-H), 3.06 (br.s, OH), 3.29 (t, 1-, 3-, 5-H), 3.93 (s, CH₂), 7.2 - 7.5 (m, Aromaten). -

$$J_{1,2} = J_{1,6} = J_{2,3} = J_{3,4} = J_{4,5} = J_{5,6} = 10.5 \text{ Hz. -}$$

Die Bildung von 2a steht im Einklang mit den Ergebnissen von C.KAISER ¹⁰⁶⁾, der bei partiellem Umsatz 30% 1,2-, 5% 1,4- und ca. 7-8% 1,3-Disubstitutionsprodukt isolieren konnte. Somit ist das Ergebnis von R.SCHWESINGER reproduziert; die Isolierung des scyllo-Isomeren erklärt sich aus etwas anderen Aufarbeitungsbedingungen.

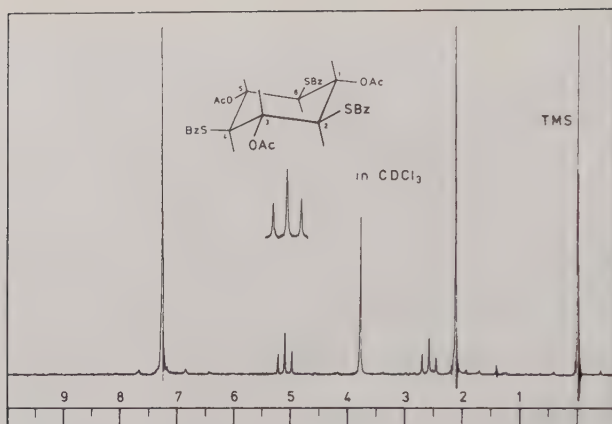


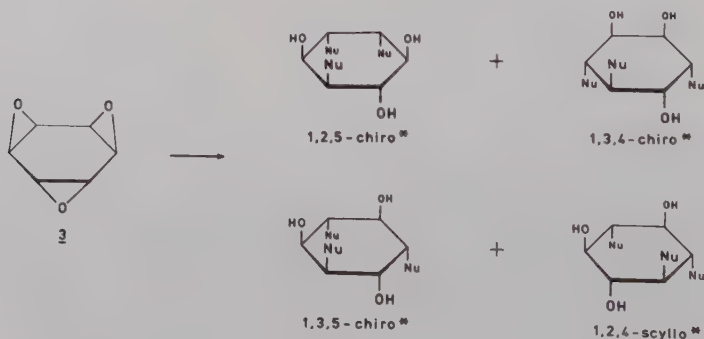
Abb. 2: 90 MHz-NMR-Spektrum von 2b

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.12$ (s, CH_3), 2.58 (t, 2-, 4-, 6-H), 3.78 (br. s, CH_2), 5.10 (t, 1-, 3-, 5-H), 7.27 (s, Aromaten). -

$$J_{1,2} = J_{1,6} = J_{2,3} = J_{3,4} = J_{4,5} = J_{5,6} = 11.0 \text{ Hz.}$$

Kap. 1.A.2 Substitution an trans-Benzoltrioxid 3

Aufgrund der verminderten Symmetrie lassen sich - Nachbargruppenbeteiligungen wieder ausgeschlossen - von trans-Benzoltrioxid 3 drei Mono-, sieben Di- und vier Trisubstitutionsprodukte formulieren (gleiches Nucleophil Nu):



Während bei cis-Trioxid eine ausgeprägte Regioselektivität zu beobachten ist, kann aus den bisherigen Untersuchungen an 3 noch keine eindeutige Aussage getroffen werden; vgl. Tab.2.

Um mehr Information über die Produktverteilung bei SN-Reaktionen am trans-Trioxid zu gewinnen, bot sich aufgrund der Stabilität der Produkte bei chrom. Aufarbeitungsvorgängen die Umsetzung mit Benzylmercaptan an. Wegen der zu erwartenden Komplexität des Reaktionsansatzes bei partiellem Umsatz wurde von vornherein die vollständige Öffnung aller Oxiran-Ringe unter exakt denselben Reaktionsbedingungen wie bei 1 angestrebt.

Die präp. Auftrennung auf DC-Platten mit Essigester/Hexan liefert drei Fraktionen: Hauptprodukt 4a (53%, Schmp.: 116 - 117°C, Triacetat 4b: 118 - 119°C) mit kleinstem R_F -Wert hat aufgrund von ^1H -NMR-Hochfeld-Entkopplungsexperimenten die 1,2,5-chiro-Konfiguration:

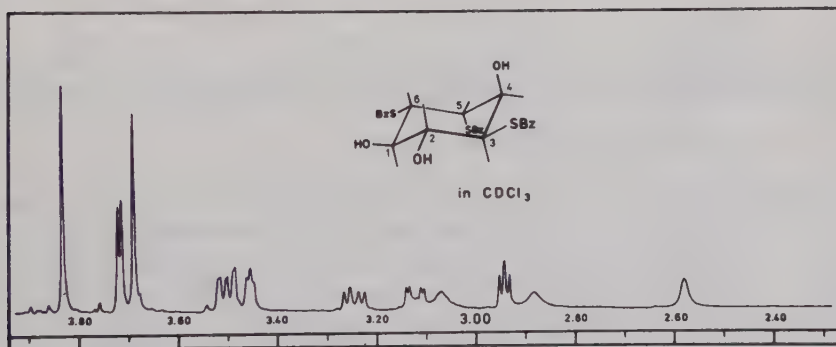


Abb. 3: 360 MHz-NMR-Spektrum von 4a

Fußnote zu Seite 10:

*) Aus der hier angegebenen Numerierung, basierend auf den Regeln zur Inosit-Nomenklatur ¹⁵³⁾, sind direkt die Angriffspositionen des Nucleophils erkennbar. Im Exp. Teil sowie in den Abbildungen der ^1H -NMR-Spektren werden die Verbindungen jedoch unter Verwendung der α/β -Indizierung als Cyclohexantrirole benannt und beziffert.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.58$ (br. s, OH), 2.88 (br. s, OH),
 2.94 (t, 5-H), 3.07 (br. s, OH), 3.13 (dd, 3-H),
 3.25 (dd, 6-H), 3.46 (br. t, 4-H), $3.48 - 3.56$
(m, 1-,2-H), 3.69 (s, CH_2), 3.71 , 3.74 (AB, CH_2 ,
 $J = 13.0$ Hz), 3.84 (s, CH_2), $7.2 - 7.5$ (m, Aromaten).-
 $J_{1,6} = 10.5$, $J_{2,3} = 10.5$, $J_{3,4} = 2.5$, $J_{4,5} \sim 4$,
 $J_{5,6} = 4.5$ Hz.

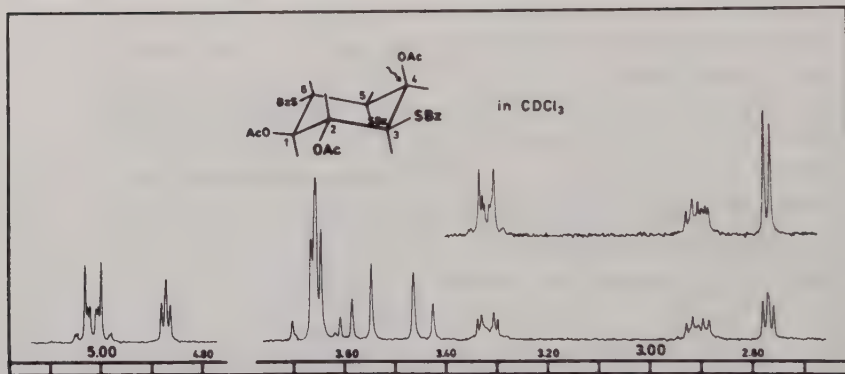


Abb. 4: 360 MHz-NMR-Spektrum von **4b**

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.82$, 2.01 , 2.06 (s, 3 CH_3), 2.77 (dd, 5-H),
 2.91 (m, 6-H), 3.32 (m, 3-H), 3.45 , 3.56 (AB, CH_2 ,
 $J = 14.0$ Hz), 3.63 , 3.68 (AB, CH_2 , $J = 13.5$ Hz), 3.65 ,
 3.67 (AB, CH_2 , $J = 13.5 - 14$ Hz), 4.87 (t, 4-H), 5.02
(m, 1-,2-H), $7.05 - 7.40$ (m, Aromaten).-
 $J_{1,6} \sim 11$, $J_{2,3} = 11$, $J_{3,4} = 3$, $J_{4,5} = 3$,
 $J_{5,6} = 4.5$ Hz.

Das in ca. 25% Ausbeute isolierte Isomer **5a** (Schmp.: $95-96^\circ\text{C}$,
Triacetat **5b**: 113°C) mit größtem R_F -Wert entsteht durch 1,3,5-
Angriff des Nucleophils.

Die zu 16% anfallende mittlere Fraktion besteht aus einem 1:1-
Gemisch des 1,3,4-chiro-(**6a**) und des 1,2,4-scylo-Isomeren **7a**.

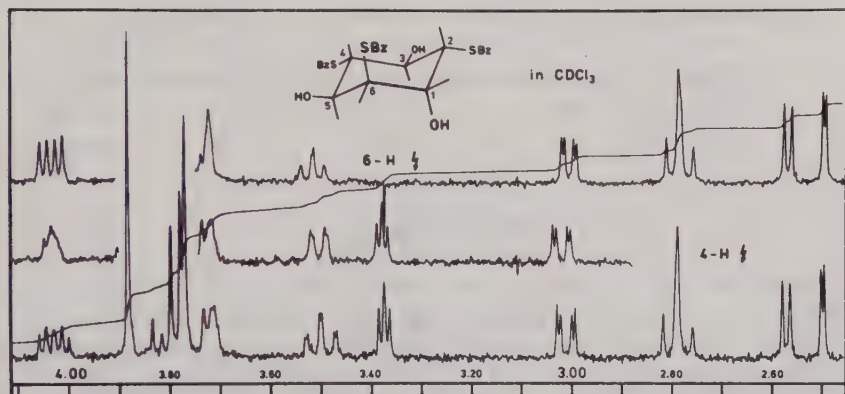


Abb. 5: 360 MHz-NMR-Spektrum von 5a

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.50$ (br. d, HO-C-3 oder HO-C-1 , $J = 2.5$ Hz), 2.58 (br. d, HO-C-5 , $J = 5.5$ Hz), 2.79 (br. s, HO-C-1 oder HO-C-3), 2.79 (br. t, 4-H), 3.01 (dd, 2-H), 3.38 (t, 6-H), 3.50 (dt, 3-H), 3.72 (m, 1-H), 3.76 , 3.82 (AB, CH_2 , $J = 13.5$ Hz), 3.77 , 3.79 (AB, CH_2 , $J = 13.5$ Hz), 3.89 (br. s, CH_2), 4.03 (m, 5-H), $7.40 - 7.80$ (m, Aromaten). -

$$J_{1,2} = 2.5, \quad J_{1,6} = 4.0, \quad J_{2,3} = 10.5, \quad J_{3,4} = 10.5,$$

$$J_{4,5} = 11.0, \quad J_{5,6} = 4.0 \text{ Hz.}$$

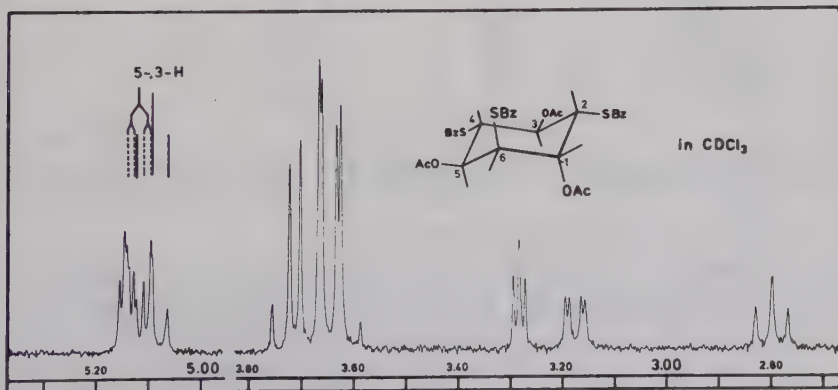


Abb. 6: 360 MHz-NMR-Spektrum von 5b

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.93, 2.03, 2.12$ (s, 3 CH_3), 2.80 (t, 4-H), 3.18 (dd, 2-H), 3.28 (t, 6-H), 3.62, 3.64 (AB, CH_2 , $J = 13.5$ Hz), 3.65, 3.67 (AB, CH_2 , $J \sim 14$ Hz), 3.69, 3.73 (AB, CH_2 , $J = 12$ Hz), 5.10 (br. t, 3-H), 5.12 (dd, 5-H), 5.15 (m, 1-H), 7.2 - 7.35 (m, Aromaten).-

$J_{1,2} = 2.5$, $J_{1,6} \sim 4$, $J_{2,3} = 10.5 - 11$,

$J_{3,4} = 11 - 12$, $J_{4,5} = 11$, $J_{5,6} \sim 4$ Hz.

Obwohl die weitere Auftrennung mittels PSC nicht gelingt, kann 7a aufgrund seiner guten Kristallisationseigenschaften (Schmp.: $124-125^\circ\text{C}$, Triacetat 7b: 167°C) rein erhalten werden. 6a läßt sich lediglich im Gemisch mit 7a $^1\text{H-NMR}$ -spektrometrisch charakterisieren.

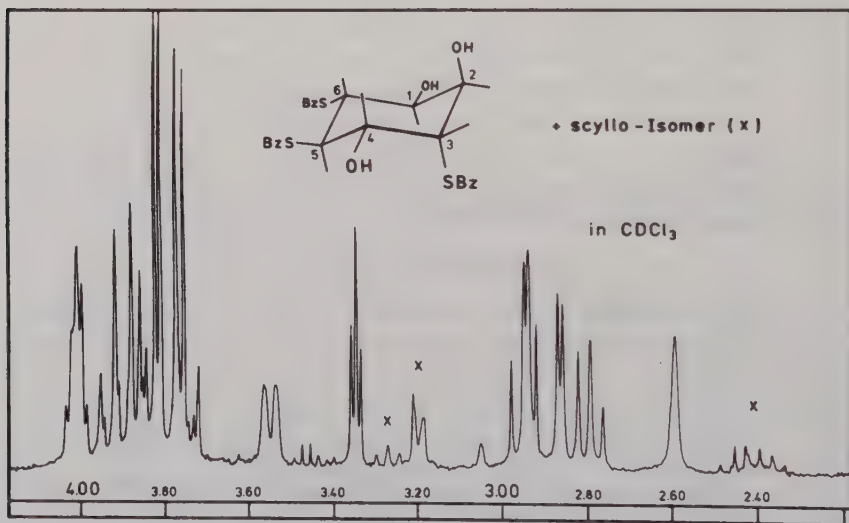


Abb. 7: 360 MHz-NMR-Spektrum von 6a

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.60$ (br. s, OH), 2.80 (br. t, 5-H oder 6-H), 2.86 (br. d, OH, $J \approx 4$ Hz), 2.94 (br. s, OH), 2.94 (t, 6-H oder 5-H), 3.35 (t, 3-H), 3.55 (br. d, 1-H oder 4-H), 3.75 - 3.97 (m, 3 CH_2), 4.01 (m, 2-H und 4-H oder 1-H), 7.15 - 7.50 (m, Aromaten).-

$$J_{1,6} \approx 10.5, \quad J_{2,3} \approx J_{3,4} \approx 4.0, \quad J_{4,5} \approx J_{5,6} \approx 10.5 \text{ Hz.}$$

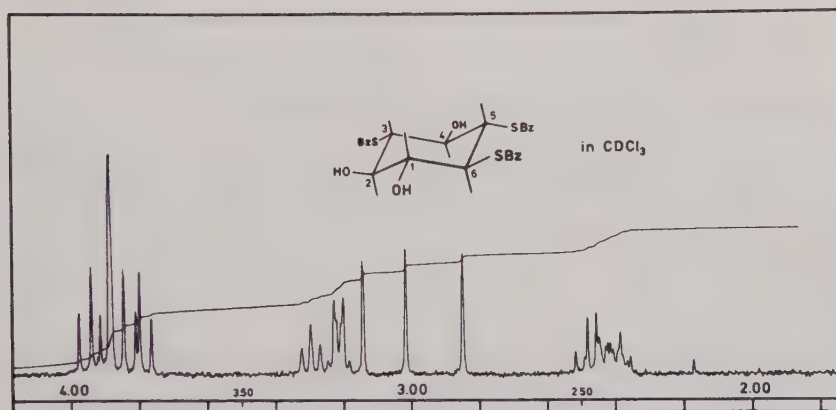


Abb. 8: 360 MHz-NMR-Spektrum von 7a

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.35 - 2.52 (m, 5-,6-H), 2.49 (br. t, 3-H), 2.85, 3.03, 3.16 (br. s, OH), 3.23 (m, 1-,2-H), 3.27 (br. t, 4-H), 3.80, 3.91 (AB, CH₂, J = 12.5 - 13 Hz), 3.85, 3.97 (AB, CH₂, J = 12.5 - 13 Hz), 3.91 (br. s, CH₂), 7.1 - 7.5 (m, Aromaten).-

Individuelle Kopplungskonstanten lassen sich nicht entnehmen, jedoch gilt $J_{1,j} = 9.5 - 12.5 \text{ Hz}$, $i \neq j$.

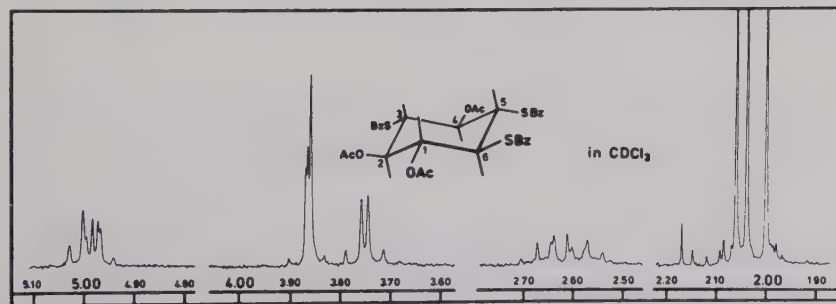


Abb. 9: 360 MHz-NMR-Spektrum von 7b

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.00, 2.04, 2.06$ (s, 3 CH_3), 2.55 - 2.70 (m, 3-,5-,6-H), 3.74, 3.77 (AB, CH_2 , $J = 11.5$ Hz), 3.86 (s, CH_2), 3.86, 3.88 (AB, CH_2 , $J = 12 - 12.5$ Hz), 4.94 - 5.04 (m, 1-,2-,4-H), 7.2 - 7.35 (m, Aromaten).

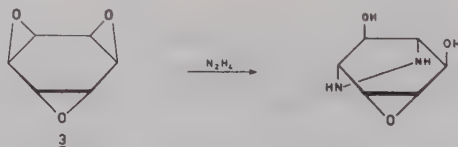
Aus Tab. 2 lassen sich folgende Aussagen ableiten:

Nucleophil	% 1,2,5-chiro	% 1,3,4-ch.	% 1,3,5-ch.	% 1,2,4-sc
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$ 87)	98 %	($\equiv 98$ %)	($\equiv 98$ %)	nicht nwb.
N_3^- 95)	15 - 20 %	nicht nwb.	70 - 75%	2 - 5%
$\text{S}=\text{C}(\text{NH}_2)_2/\text{H}^+$ 87)	81 %	9 %	nicht nwb.	nicht nwb.
$\text{HS-CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ 59)	53 %	8 %	25 %	8 %

Tab. 2 Produktverteilung bei SN-Reaktionen an trans-Benzoltrioxid

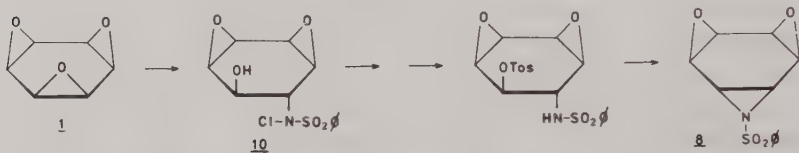
- Die Regioselektivität ist bei nucleophilen Substitutionen an 3 weniger stark ausgeprägt als an 1.
- Eine Bevorzugung der Produkte mit 1,2,5- und 1,3,5-chiro-Konfiguration ist erkennbar.
- Der 1,3-Angriff bei der Öffnung eines 2. Oxiranringes ist nicht mehr wie bei 1 benachteiligt, sondern kann sogar zur Hauptreaktion werden.
- Scyllo-Verbindungen, sofern überhaupt nachweisbar, werden nur in Anteilen $< 10\%$ gebildet.

Die Verwendung divalenter Nucleophile, z.B. Hydrazin, sollte eine Erhöhung der Selektivität zur Folge haben, da die Bildung nur eines 1:1-Adduktes wahrscheinlich ist:

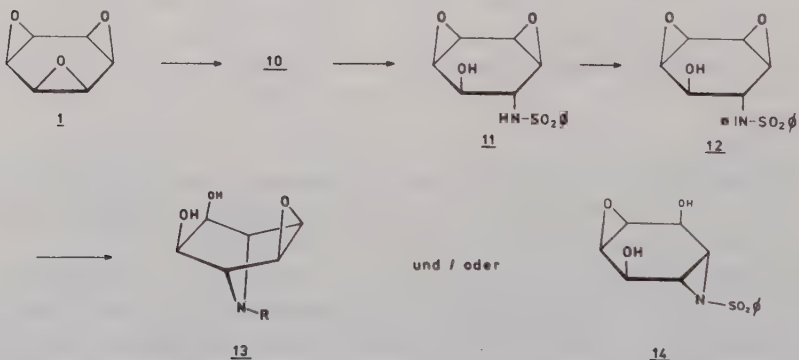


Untersuchungen in dieser Richtung sind vorgesehen (162).

Daher bot sich die Verwendung von Chloramin B ($C_6H_5-SO_2-\bar{N}-Cl Na^+$) als Nucleophil an. Nach Erkenntnissen von F.E. HARDY (Lit. 156) weicht die Reaktivität des N-Chlorbenzolsulfonamid-Anions gegenüber Ethylenoxid nur geringfügig von der des Azid-Ions ab. Die möglichen Produkte sollten außerdem lipophil und zur Chromatographie auf Kieselgel geeignet sein:



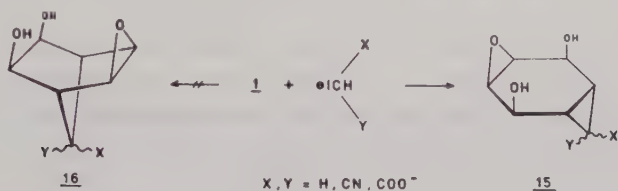
Ein orientierender Vorversuch unter den bewährten Bedingungen der Azid-Substitution (Methanol, $80^\circ C$, 1-2 d) lieferte jedoch - neben Benzolsulfonamid - als einzig isolierbare Substanz in 11% Ausbeute eine Verbindung (Schmp.: $156.5^\circ C$), die im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum nur drei Aliphatensignale aufweist. Da unter den angegebenen Reaktionsbedingungen Hydrolyse der N-Chlor-Bindung eintritt, kamen 13 und (oder) 14 als Produkt in Frage:



Die niedrige Ausbeute erklärt sich aus der konkurrierenden Hydrolyse des Chloramin B; das überschüssige Trioxid 1 verbleibt bei der Aufarbeitung in der wässrigen Phase.

Das N-Chlorsulfonamid-Anion ist ein monovalentes N-Nucleophil; erst nach Hydrolyse von 10 zu 11 und Deprotonierung zu 12 im

schwach basischen Reaktionsmilieu steht wieder ein Anion zur intramolekularen Zweitsubstitution zur Verfügung. Im Sinne der Terminologie von P.BECKER¹⁵⁷⁾ kann Chloramin B also als maskiertes divalentes 1,1-N-Nucleophil angesehen werden. R.SCHWESINGER^{54,158)} und J.SCHUBERT¹⁵⁹⁾ setzten 1 mit Malodinitril und Essigsäuredianion um. In beiden Fällen wurde nur das Cyclopropan-Derivat 15 und keine 1,4-Überbrückung zu 16 gefunden:



Die Entscheidung zwischen 13 und 14 zugunsten der Aziridin-Struktur und damit ebenfalls zum 1,2-Angriff folgt aus den NMR-Daten.

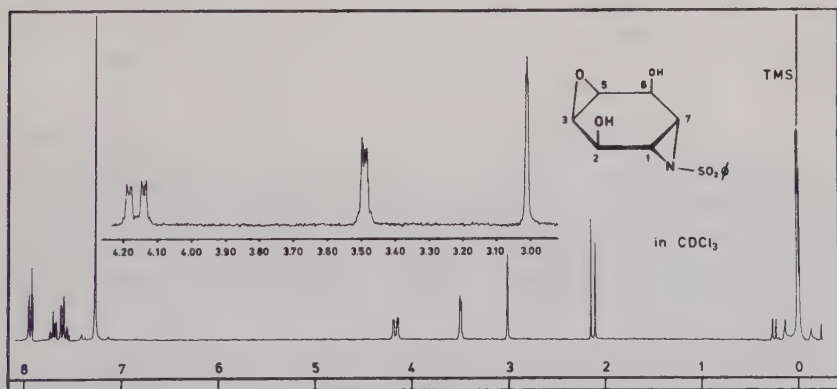


Abb. 10: 250 MHz-NMR-Spektrum von 13

^1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 2.13$ (d, OH), 3.01 (m, 1-, 7-H), 3.50 (m, 3-, 5-H), 4.17 (md, 2-, 6-H), 7.58 (m, m-Aromaten), 7.69 (m, p-Aromat), 7.93 (m, o-Aromaten). -

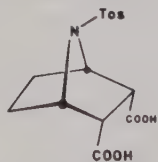
$J_{2,OH} = J_{6,OH} = 10.5$ Hz.

Heteronucleare Doppelresonanzexperimente ($[D_6]$ -Aceton) stellen die Korrelation zwischen ^1H - und ^{13}C -NMR-Werten her:

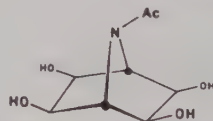
$\delta \text{ } ^{13}\text{C}$ (ppm)	$\delta \text{ } ^1\text{H}$ (ppm)	Zuordnung
43.3	2.83	Aziridin
55.1	3.28	Oxiran
64.3	4.02	Alkohol

Tab. 3 Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale von 13

Die beiden tiefsten ^{13}C -Absorptionen sind nicht mit Aziridin-Signalen zu vereinbaren, sodaß umgekehrt im Protonenspektrum das Signal bei $\delta = 2.83$ ppm als solches zugeordnet werden kann. Da aber die Brückenköpfe in 7-Azabicyclo[2.2.1]heptan-Derivaten bei tieferem Feld absorbieren, kann Struktur 14 ausgeschlossen werden.



$\delta = 4.70$ ppm ¹⁶⁰⁾



$\delta = 4.08$ und 4.30 ppm ⁸⁷⁾

Die niedrige Ausbeute an 13 ist durch zu rasche Hydrolyse des Chloramin B zu erklären; bei einer Wiederholung des Versuches sollte ein größerer Überschuß an Reagens verwendet und dieses obendrein noch kontinuierlich während der Reaktion zugeführt werden.

In der Chem.Lit. sind bislang noch keine Verbindungen mit 4-Oxa-8-azatricyclo[5.1.0.0^{3,5}]octan-Gerüst ^{*)}, i bzw. ii, beschrieben worden.



i

ii



^{*)} 13 kann auch als N-Benzolsulfonyl-5,6-epimino-2,3:5,6-bis-anhydro-allo-inosit bezeichnet werden.

Somit stellt die beschriebene Reaktion den ersten Zugang zu dem System ii dar.

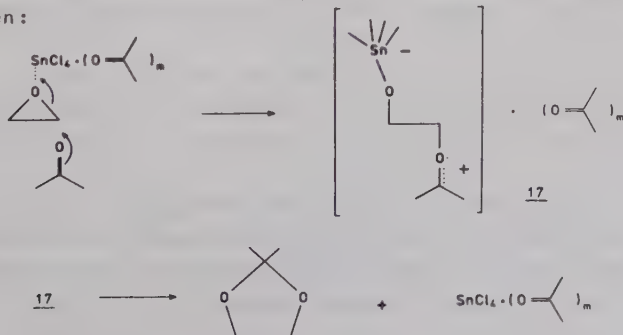
Nachdem die vorrangige Frage geklärt ist, ob cis-Trioxid 1 mit Sulfonamid-Anionen zur Umsetzung gebracht werden kann, müssen die nachfolgenden Bemühungen darauf konzentriert sein, die Hydrolyse der N-Cl-Bindung in 10 und damit die intramolekulare Zweitsubstitution zu 13 zu unterdrücken ¹⁶¹). Wasser als Lösungsmittel (homogene Reaktion), niedrigere Temperatur ($< 50^{\circ}\text{C}$) und Verwendung eines Puffersystems geringer Nucleophilie (Phosphat ?) könnten von Vorteil sein.

Kap. 1.C Zinntetrachlorid-katalysierte Oxiranöffnung von cis- und trans-Trioxid mit Aceton

Die Lewisäure-katalysierte Bildung von 1,3-Dioxolanen aus Epoxiden ist eine bekannte Reaktion ¹⁶³). Es existiert ein Übersichtsartikel, der entsprechende Reaktionen bis 1968 zusammenfaßt ¹⁶⁴).



Am System cis-Buten-2-oxid/Aceton/ $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ließ sich eine vorgelagerte Oxiranöffnung zum 1,2-Diol durch Wasserspuren abschließen, da ¹⁸O-markiertes Aceton quantitativ incorporiert wird ¹⁶⁵). Nach kinetischen Untersuchungen von V.C. DRYUK ¹⁶⁶) mit Butenoxiden/Aceton/ SnCl_4 ist folgender Mechanismus anzunehmen:

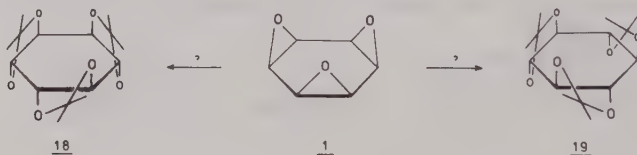


Die Lewisäure wird durch überschüssiges Keton nahezu vollständig komplexiert. Die Koordination des Oxirans mit dem solvatisierten SnCl_4 führt zur Schwächung der C-O-Bindung, sodaß Aceton als O-Nucleophil angreifen kann. Nach Rotation um die C-C-Bindung kann das Dioxolan ausgebildet werden.

Da bei Oxiranen, die in einen Ring eingebaut sind, keine Rotation erfolgen kann, müssen, falls überhaupt, nach diesem Mechanismus trans-konfigurierte 1,3-Dioxolane entstehen:



Unter dieser Annahme sollten aus cis-Trioxid 1 das chiro-Inosit-Triketal 18 mit drei trans-konfigurierten Fünfringen oder das ebenfalls unbekannte Triketal 19 des scyllo-Inosits entstehen:



Die Reaktion von 1 in Aceton unter SnCl_4 -Katalyse liefert in 90% Ausbeute ein Triketal 20 (Schmp.: 210°C), das laut NMR-Daten unsymmetrische Struktur haben muß.

Ein in allen Eigenschaften (Schmp., $^1\text{H-NMR}$, GC...) identisches Produkt entsteht aus 3 unter gleichen Bedingungen, jedoch in deutlich geringerer Ausbeute (36%) neben viel unspezifischen (polymeren ?) Zersetzungsprodukten.

Durch Vergleich mit dem auf unabhängigem Wege ¹⁶⁷⁾ dargestellten 1,2,3,4,5,6-Tri-O-isopropyliden-chiro-inosit (vgl. Fußnote S.11) ist die Struktur des Reaktionsproduktes 20 aus 1 und 3 sichergestellt.

Unter der Voraussetzung, daß C-C-Bindungsspaltungen ausgeschlossen werden können, müssen also auch andere Reaktionsmechanismen, die offensichtlich zum thermodynamisch stabilsten Produkt führen, in Betracht gezogen werden.

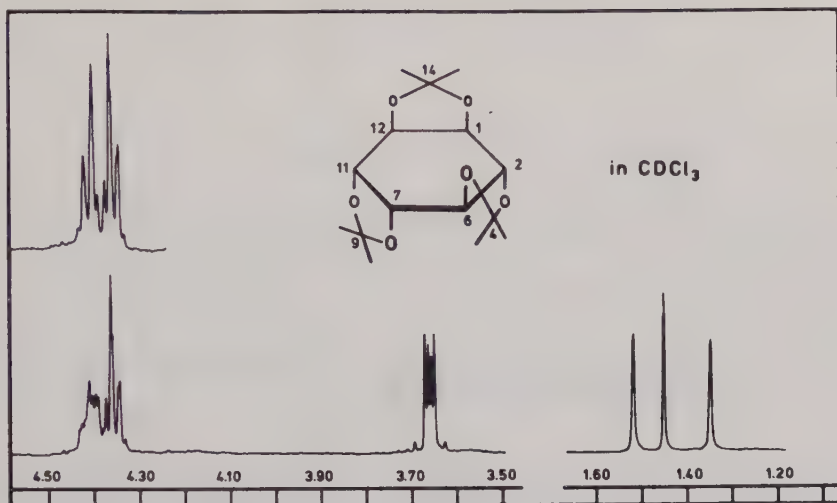


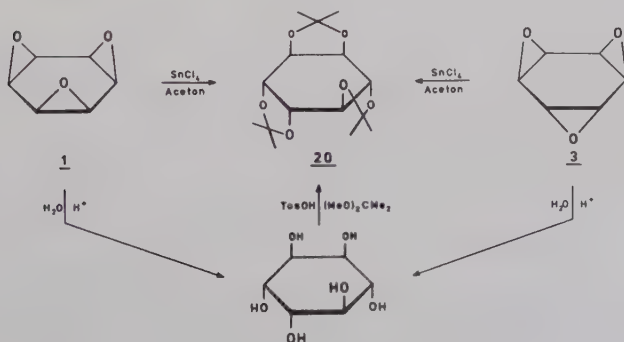
Abb. 11: 360 MHz-NMR-Spektrum von 20

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.35, 1.45, 1.52$ (s, CH_3), 3.66 (m, 2-, 6-H oder 11-, 12-H), 4.36 (m, 11-, 12-H oder 2-, 6-H), 4.40 (m, 1-, 7-H). -

$$|\mathcal{J}_{1,12} + \mathcal{J}_{1,11}| = |\mathcal{J}_{7,11} + \mathcal{J}_{7,12}| \quad \text{oder} \quad |\mathcal{J}_{1,2} + \mathcal{J}_{1,6}| =$$

$$|\mathcal{J}_{6,7} + \mathcal{J}_{2,7}| = 5.0,$$

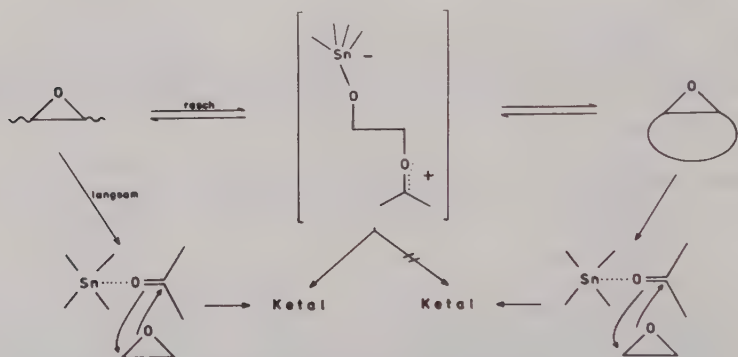
$$|\mathcal{J}_{2,6} + \mathcal{J}_{1,7}| \quad \text{oder} \quad |\mathcal{J}_{11,12} + \mathcal{J}_{1,7}| = 7.0 \text{ Hz.}$$



Denkbar wäre ein Angriff eines durch Komplexierung mit SnCl_4 aktivierten Acetonmoleküls von der "Oberseite" des Oxirans:



Obwohl dieser Mechanismus bei offenkettigen Oxiranen ausgeschlossen wurde ¹⁶⁵⁾, sollte er bei cyclischen Epoxiden wie 1 und 3 zunehmend wahrscheinlicher sein, da das Zwitterion 17 aus sterischen Gründen - zumindest auf der ersten und zweiten Oxiran-Stufe - nicht zum Dioxolan abreagieren kann, sondern in Rückreaktion das Epoxid bildet.



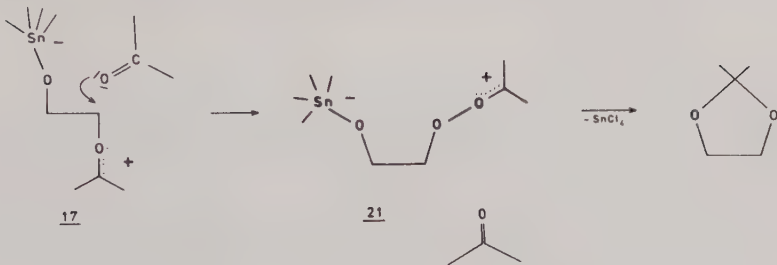
Die Annahme eines Gleichgewichtes zwischen Oxiran und 17 ist mit den Ergebnissen über Acetoxonium-Ionen vereinbar.

Da Cyclisierungen zu trans-Homobenzolen bzw. Vorstufen mitunter nur geringe Ausbeuten erbringen ^{*)}, würde sich auch die niedrigere Ausbeute an 20 aus 3 erklären lassen.

Als alternativer Mechanismus läßt sich die $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion in 17 durch ein Aceton-Molekül formulieren, sodaß letztlich zweifache Inversion am Oxiran-Kohlenstoffatom ein cis-konfiguriertes

^{*)} Vgl. die bislang vergeblichen Bemühungen zur Synthese von trans-Benzoltriimin ⁹⁵⁾ und die Probleme bei Cyclisierungsreaktionen zu trans-Benzoldiimin ^{57,60)}.

Diol-Derivat 21 als Zwitterion liefert:



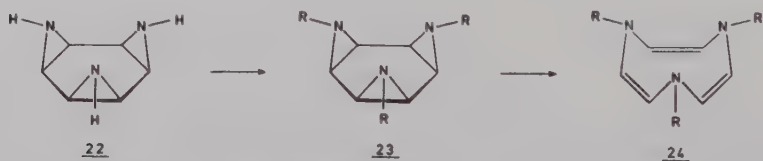
Eine Entscheidung zwischen beiden Mechanismen kann nach dem derzeitigen Erkenntnisstand nicht getroffen werden.

Kap. 2 Kinetische Untersuchungen von cis-Benzoltriimin- verbindungen

Seit der Synthese des cis-Benzoltriimins 22 durch R.SCHWESINGER⁵⁴⁾ ist die Chemie dieser Verbindung Gegenstand intensiver Untersuchungen gewesen. Dies sei an folgenden Stichworten erläutert:

- a) Synthese einfach, zweifach und dreifach N-substituierter Triimine^{37,53,54,59,95)}.
- b) Herstellung gemischter Tris-N-substituierter Derivate⁵³⁾.
- c) $\sigma \rightarrow \pi$ -Isomerisierung zum 4,7-Dihydro-1H-1,4,7-Triazonin-System⁹⁶⁾.
- d) Vorstufe von 1,4-Dihydro-pyrrolo[3,2-b]pyrrol-Derivaten^{54,59,94,95,140)}.
- e) Zugang zu cis-Benzoldiimininen und 1,4-Dihydro-diazocinen^{37,52-59)}.
- f) Darstellung chiro- und scyllo-konfigurierter Triaminocyclohexane durch nucleophile Substitution^{53,162)}.
- g) Verwendung als Chelatligand zur Komplexierung von Metallatomen bzw. kleinen Neutralkmolekülen^{37,54,95,168)}.
- h) Röntgenstrukturanalysen^{97,98,169)}.

Von der kinetischen Verfolgung zahlreicher N-substituierter Derivate erwartet man Aufschlüsse über den Substituenteneinfluß auf die Aktivierungsparameter der $\sigma \rightarrow \pi$ -Isomerisierung.



Die vorliegende Arbeit beschreibt das Thermolyseverhalten von 22, 23c, h, i, j, k.

<u>23</u>	R	<u>23</u>	R
<u>a</u> 37, 53)	$\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-(p)$	<u>g</u> 54)	CH_3
<u>b</u> 53)	SO_2CF_3	<u>h</u> 59, 95)	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$
<u>c</u> 54)	SO_2CH_3	<u>i</u> 59, 95)	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$
<u>d</u> 53)	COC_6H_5	<u>j</u> 95)	Cl
<u>e</u> 37)	CO_2CH_3	<u>k</u> 95)	Br
<u>f</u> 37)	$\text{CON}(\text{CH}_3)_2$		

Kap. 2.1 Thermolyse des Grundsystems 22

Nachdem bisherige Thermolyseversuche des unsubstituierten Triimins in Sulfolan und Dimethylsulfon ⁵⁴⁾ noch keinen konkreten Hinweis auf ein definiertes Folgeprodukt erbracht hatten, schien es angebracht, diese Ergebnisse an anderen Lösungsmitteln noch einmal zu überprüfen. Wegen der erwarteten Instabilität des 1,4,7-Triazacyclononatriens 25 als Endiamin sollten solche Experimente nur unter rigorosem Sauerstoff- und Feuchtigkeitsschluß in hochverdünnten Lösungen ein positives Resultat erbringen können.



$[\text{D}_3]$ -Acetonitril und $[\text{D}_5]$ -Pyridin wurden daher über aktiviertem Molekularsieb ($3\text{\AA}$ bzw. $4\text{\AA}$) mehrere Tage aufbewahrt, im Hochvakuum ($<10^{-6}$ Torr) in ausgeheizte ^1H -NMR-Röhrchen mit Schliffansatz einkondensiert und abgeschmolzen. Unter ständiger NMR-Kontrolle der Thermolyse ergab sich jedoch keinerlei Bestätigung für ein monomeres Isomerisierungsprodukt. Braunfärbung der Lösung und rasche Verbreiterung der NMR-Signale sprechen für polymere Zersetzung. Die Abnahme von 22 entspricht - unter

Vorbehalt - annähernd einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung.

t (min)	t (s)	E _{korrr.}	% E	ln(E _{korrr.} /E ₀)
0	0	10.50	100.0	0.000
15	900	7.47	71.1	-0.340
30	1800	6.31	60.1	-0.508

$$k \approx 2.82 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad t_{1/2} \approx 40.9 \text{ min}$$

Tab. 4 Kinetische Daten der Thermolyse von cis-Benzoltriimin

Der Halbwertszeit von ca. 41 min bei 100°C in CD₃CN entspricht eine freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger \approx 117 - 118 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Es kann vermutet werden, daß die [$\sigma 2_s + \sigma 2_s + \sigma 2_s$]-Cycloreversion stattfindet, nur ist 25 so instabil, daß es sich sofort unter diesen Bedingungen zersetzt.

Kap. 2.2 Thermolyse von Trimesyltriimin 23c

Kinetische Untersuchungen an Tritosyl- und Trifluormesyltriimin 23a und 23b wurden durch B. GALLenkamp⁵³⁾ durchgeführt. Demnach sind diese Systeme deutlich stabiler als Acyl- und Alkylderivate. Diese Aussage sollte durch die Kinetik des von R. SCHWESINGER erstmals dargestellten Trimesyltriimins 23c erhärtet werden. In Anbetracht der hierfür erforderlichen hohen Temperaturen wurden dickwandige ¹H-NMR-Röhrchen verwendet, die jedoch den Nachteil haben, daß durch Inhomogenitäten der Wandstärke mitunter das Auflösungsvermögen herabgesetzt ist.

Die Messungen im Temperaturbereich von 157 bis 164°C bestätigen den Reaktionsverlauf nach 1. Ordnung. Wie Tabelle 5 zeigt, weicht die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ nur wenig von denen der anderen N-Sulfonyl-subst. Triimine 23a und 23b ab. Somit ist die ursprünglich geäußerte Vermutung bestätigt.

Kap. 2.3 Synthese und Isomerisierung des Triimin-Acrylnitril- Aduktes 23h

Wie in der Diplomarbeit schon ausgeführt ⁹⁵⁾, lassen sich Verbindungen mit aktivierten Doppelbindungen an Triimin addieren. So liefert die Umsetzung von 22 mit Acrylnitril in ca. 90% Ausbeute das Trisalkyl-Derivat 23h, das nach Umkristallisieren aus Aceton in Form farbloser, manchmal fast durchsichtiger Kristalle vom Schmp. 136°C anfällt. Die Struktur folgt aus den spektroskopischen Daten: intensiver Molekülpeak bei $m/e = 282$ (17.7%) im Massenspektrum, drei "aliphatische" Signale im ^{13}C -Spektrum und ein Signal geringer Intensität bei $\delta = 118.7$ ppm für das Nitril-C sowie eine scharfe und intensive Bande $\tilde{\nu} = 2250\text{ cm}^{-1}$ im IR-Spektrum für die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung. Das Singulettsignal der Ringprotonen im ^1H -NMR-Spektrum ($\delta = 1.94$ ppm, CDCl_3) ist aufgrund des induktiven Effektes der Cyan-Gruppen ¹⁷⁰⁾ um mehr als 0.5 ppm gegenüber 23g ($\delta = 1.41$ ppm, CCl_4) tieffeldverschoben.

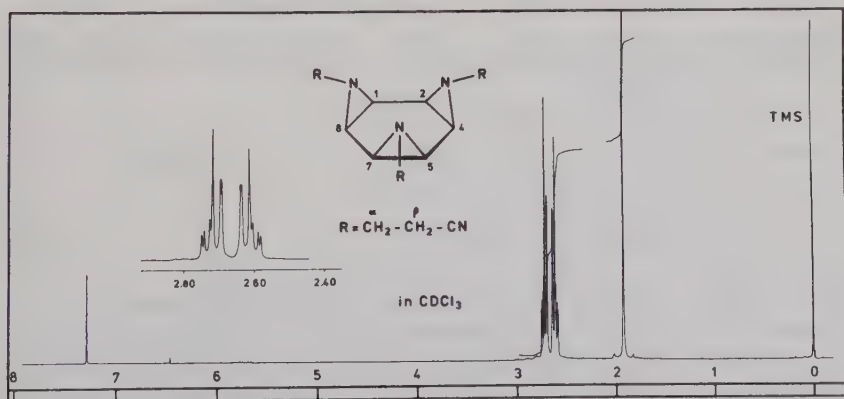


Abb. 12: 250 MHz-NMR-Spektrum von 23h

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.94$ (s, 1-,2-,4-,5-,7-,8-H), 2.64 (m, $\alpha\text{-CH}_2$ oder $\beta\text{-CH}_2$), 2.72 (m, $\beta\text{-CH}_2$ oder $\alpha\text{-CH}_2$).

$J_{\alpha\text{-CH}_2, \beta\text{-CH}_2} = 6 - 7\text{ Hz}$.

Die Isomerisierung von 23h in Lösung verläuft einheitlich und unproblematisch im Temperaturbereich von 80 - 100°C. Bemerkenswert ist die Stabilität von 24h im Vergleich mit 24g. Während letzteres extrem luftempfindlich ist und rasch polymerisiert ⁵⁴⁾, kann 24h bei 20°C in Form farbloser Kristalle (Schmp.: 156°C) isoliert und sogar unter Sauerstoffzutritt gehandhabt werden.

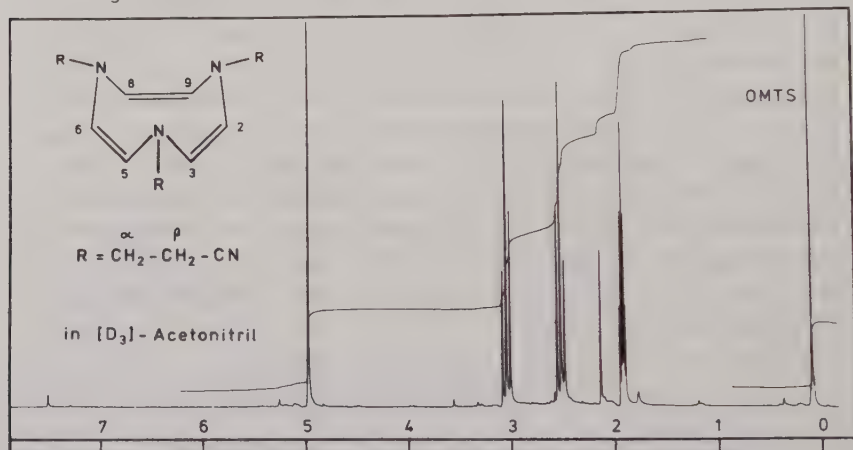


Abb. 13: 180 MHz-NMR-Spektrum von 24h

¹H-NMR (CD₃CN): δ = 2.51 (t, β-CH₂), 3.04 (t, α-CH₂),
4.97 (s, 2-, 3-, 5-, 6-, 8-, 9-H). -

$J_{\alpha\text{-CH}_2, \beta\text{-CH}_2} = 6.5 - 7.0 \text{ Hz.}$

Wie in Kap. 3 noch näher ausgeführt werden wird, gehen 24h, i oberhalb ihrer Herstellungsbedingungen eine Folgereaktion zu 1,4-Dihydro-pyrrolo[3,2-b]pyrrol-Derivaten ein. Unter den Bedingungen der massenspektroskopischen Registrierung von 24h ist dieser Prozeß so dominierend, daß kein Molekülpeak mehr beobachtet werden kann. Das übrige spektroskopische Datenmaterial belegt jedoch Struktur 24h: Singulett bei δ = 4.97 (CD₃CN) bzw. Dublett bei δ = 122.6 (CDCl₃) im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum für die Olefine, zwei Signale für die CH₂-Grup-

pen sowie die Charakteristika der CN-Gruppe im IR ($\tilde{\nu} = 2245 \text{ cm}^{-1}$) und ^{13}C -NMR ($\delta = 118.8 \text{ ppm}$).

Bezüglich der kinetischen Daten vgl. Tab. 5, Seite 37.

Kap. 2.4 Synthese und Isomerisierung des Triimin-Acrylester-Addukts 23i

Analog 23h wird 23i durch Umsetzung von Triimin mit Acrylsäure-methylester in Methanol bei 5°C gewonnen ($\sim 90\%$). Geringe Verunreinigungen erschweren die Kristallisation außerordentlich, sodaß es in der Regel als Öl anfällt. Aufgrund des schwächeren induktiven Effektes ähnelt eher 23i als 23h dem Trimethyltriimin 23g, so in der paratropen Verschiebung der Ringprotonen (CDCl_3) von nurmehr 0.24 ppm . Im Einklang mit der Summenformel $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_6$ tritt im MS-Spektrum ein intensiver Molekülpeak bei $m/e = 381$ (20.4%) auf, im ^{13}C -NMR (CDCl_3) finden sich neben dem Dublett der Aziridine bei $\delta = 32.2 \text{ ppm}$ noch zwei Tripletts für die CH_2 -Gruppen, ein Quartett der Methoxy-Gruppe bei $\delta = 51.5 \text{ ppm}$ und ein Singulett geringer Intensität bei $\delta = 173.2 \text{ ppm}$ für das Carbonyl-C-Atom.

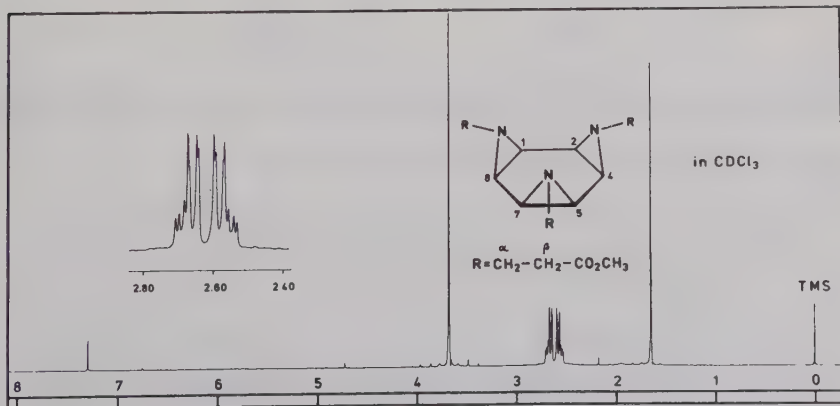


Abb. 14: 250 MHz-NMR-Spektrum von 23i

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.65$ (s, 1-,2-,4-,5-,7-,8-H), 2.59 (m, $\alpha\text{-CH}_2$ oder $\beta\text{-CH}_2$), 2.68 (m, $\beta\text{-CH}_2$ oder $\alpha\text{-CH}_2$), 3.70 (s, OCH_3).

Beim Erwärmen in Lösung isomerisiert 23i rasch zu 24i. Sofern nicht unter striktem Sauerstoffausschluß gearbeitet wird, ist dieser Vorgang von undefinierten Neben- und/oder Folgereaktionen begleitet, erkennbar an mehreren, nicht interpretierbaren NMR-Signalen und intensiver Verfärbung nach braunrot. Ähnliche Beobachtungen lassen sich auch bei 23g $\rightarrow$ 24g machen ⁵⁴⁾. Wegen der Instabilität des Cyclononatriens 24i ist eine Reinisolierung problematisch. Die Charakterisierung erfolgte daher nur auf spektroskopischem Wege ohne Elementanalyse.

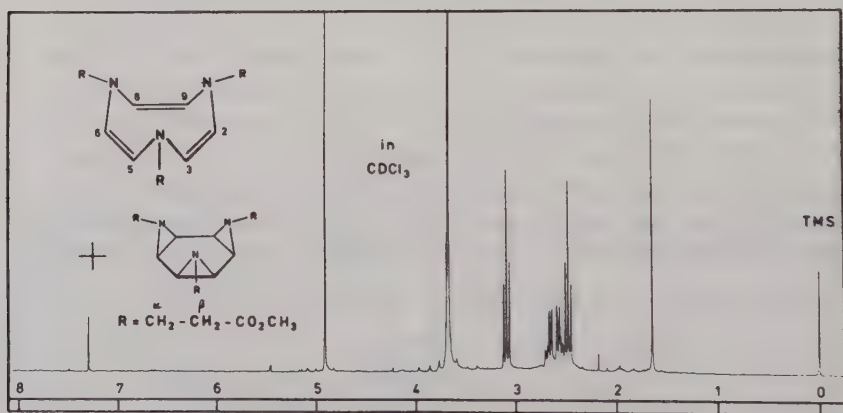


Abb. 15: 250 MHz-NMR-Spektrum von 24i (+ 23i)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.50$ (t, $\alpha\text{-CH}_2$ oder $\beta\text{-CH}_2$), 3.11 (t, $\beta\text{-CH}_2$ oder $\alpha\text{-CH}_2$), 3.70 (s, OCH_3), 4.94 (s, 2-,3-,5-,6-,8-,9-H).

Die Aktivierungsparameter der $\sigma \rightarrow \pi$ -Isomerisierung sind in Tab. 5, S. 37 aufgeführt. Sie belegen die Ähnlichkeit zu 23g.

Ein um $1.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($0.4 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) kleinerer $\Delta G^\ddagger$ -Wert in Benzol als in Acetonitril deutet auf eine geringe Lösungsmittelabhängigkeit hin, was gegen das Auftreten polarer Zwischenstufen wie 26 bei der Cycloreversion gewertet werden kann:



So war auch Versuchen, 26 mit Dipolarophilen abzufangen, kein Erfolg beschieden.

a) Tetracyanethylen (TCE)

Mit TCE (10:1) komplexieren die donorsubstituierten Aziridin-Einheiten, was neben einer Rotfärbung vor allem durch eine Tieffeldverschiebung im ^1H -NMR-Spektrum um $\delta = 1.09 \text{ ppm}$ (CD_3CN) ersichtlich ist. Im Einklang mit den theoretischen Arbeiten von W.-D. STÖHRER und R. HOFFMANN¹⁷¹⁾, wonach eine Positivierung eines Aziridinstickstoffatoms eine Schwächung der C-N-Bindung, aber eine Stärkung der C-C-Bindung zur Folge hat^{*)}, ist die kinetische Stabilität des TCE-Komplexes 27i gegenüber 23i deutlich erhöht:

<u>27i</u>	: $t_{1/2} \approx 23 \text{ min}$ bei 130°C	$\Delta G^\ddagger \approx 125 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($29.9 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)
<u>23i</u>	: $t_{1/2} \approx 23 \text{ min}$ bei 82°C	$\Delta G^\ddagger \approx 110 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($26.3 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)

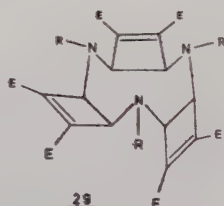
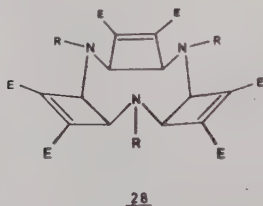
*) Diese Behauptung scheint umstritten. K. FUKUI kommt zur Aussage "a change in the electronic structure by protonation is limited around the heteroatom directly bonded to the proton"¹⁷²⁾, so wie auch J. CATALÁN und M. YÁÑEZ keine C-C-Verkürzung und Bindungsverstärkung bei Protonierung aus LCAO-MO-Berechnungen folgern¹⁷³⁾. Die experimentellen Befunde sprechen jedoch in der Tat für eine Erhöhung der Stabilität, vgl. auch das thermische Verhalten Metall-komplexierter Triimin-Verbindungen¹⁶⁸⁾.

Die NMR-Analyse des weitgehend polymeren Produktes läßt weder 24i erkennen noch liefert sie Hinweise auf Abfangprodukte von 26.

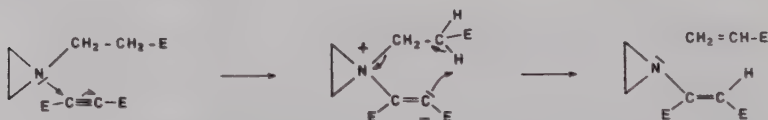
b) Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM)

Mit ADM (10:1) ist die Komplexbildung weniger stark ausgeprägt (schwächere π -Säure), erkennbar an einer nur geringfügigen Tieffeldverschiebung von $\Delta\delta = 0.05$ ppm der Aziridinprotonen und kaum veränderten Umwandlungstemperaturen.

Die bisherigen Thermolyseversuche von 23i mit ADM in CDCl_3 lassen NMR-spektroskopisch zwar neue Verbindungen erkennen. Daß diese aber auch auf unabhängigem Wege aus 24i mit ADM entstehen, spricht gegen Ylidabfangprodukte, sondern eher für [2+2]-Cycloaddukte von ADM an die Endiamin-Einheiten in 24i, etwa 28 und 29.



Wegen ihrer Zersetzlichkeit bei chromatographischen Aufarbeitungsprozeduren sind diese Verbindungen nicht näher untersucht worden. Bei hohen ADM-Konzentrationen tritt bereits bei Raumtemperatur eine Konkurrenzreaktion ein, da in ADM gelöstes 23i Acrylester eliminiert.



Dieser Sachverhalt kann durch N-Addition und intramolekularen H-Transfer erklärt werden ¹⁷⁴⁾.

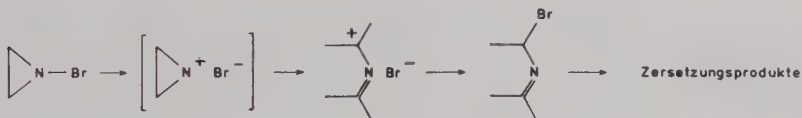
Kap. 2.5 Trichlortriimin 23j und Tribromtriimin 23k

Alle Thermolyseversuche der halogensubstituierten Triimine 23j und 23k haben keinen konkreten Beleg auf Isomerisierungsprodukte geliefert.

23k ist in Benzol, Chloroform und Acetonitril so wenig löslich, daß die Aufnahme des durch Symmetrie noch sechsfach verstärkten Aziridin-Singulets im ^1H -NMR-Spektrum selbst unter FT-Bedingungen nicht möglich ist.

In sehr polaren Medien wie DMSO und Pyridin besteht gute Löslichkeit, jedoch findet bei 20°C innerhalb weniger min nahezu vollständige Zersetzung statt. Verbreiterung des NMR-Signals, erhöhte Viskosität der Lösung und braune "Polymerflocken" sprechen für eine unspezifische Zersetzung.

Möglicherweise führt im polaren Milieu Herterolyse der N-Br-Bindungen zu instabilen α -Brom-Iminen ¹⁷⁵):



Da bei der Thermolyse von 23j in CDCl_3 bzw. CD_3CN keine definierte Verbindung nachgewiesen werden konnte, ist auf die kinetische Verfolgung der Zersetzung verzichtet worden.

Soweit kinetische Messungen an Triiminderivaten vorgenommen wurden, sind diese in Tab. 5 zusammengefaßt. Da bei einigen Beispielen $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ rechnerisch, E_a jedoch graphisch bestimmt wurde, ergaben sich mitunter so erhebliche Abweichungen, daß die Beziehung $E_a = \Delta H^\ddagger + RT$ nicht mehr erfüllt ist. Daher sind in Tab. 5 alle rechnerisch ermittelten, korrigierten Werte aufgeführt.

Bezüglich der Stabilität einer Verbindung ist lediglich der $\Delta G_T^\ddagger$ -Wert aussagekräftig. Gemäß der Beziehung

$$G_T^\ddagger = R \cdot T \cdot \ln \frac{k_B \cdot T}{h \cdot k} = R \cdot T \cdot \left(\ln \frac{k_B \cdot T}{h \cdot \ln 2} + \ln t_{1/2} \right)$$

gilt für eine feste Temperatur T:

$$\Delta G_T^\ddagger = \text{const.} + \text{const.}' \cdot \ln t_{1/2}$$

Je größer $\Delta G^\ddagger$ umso größer demnach die kinetische Stabilität, ausgedrückt durch $t_{1/2}$ bzw. $k = \ln 2 / t_{1/2}$.

Bezüglich des thermischen Verhaltens substituierter Triimine gilt: den größten stabilisierenden Einfluß üben in annähernd gleichem Ausmaß die Sulfonylsubstituenten a : Tos, b : SO_2CF_3 und c : Mes aus.

Destabilisierend wirken Donatoren wie Alkyl-Reste und auch Acyl-Reste, lediglich der Harnstoff 23f weist gegenüber dem Grundsystem 22 eine leicht erhöhte Beständigkeit auf.

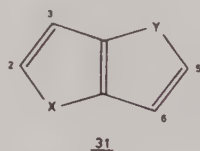
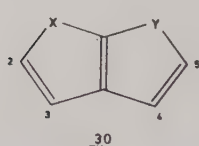
Durch die Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel einerseits und die großen Fehlerbreiten in den $\Delta S^\ddagger$ -Werten andererseits ist jedoch eine Diskussion über den Substituenteneinfluß auf $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ wenig sinnvoll.

<u>23</u>	R	T [°C]	$\Delta G^\ddagger$ [kJ·mol ⁻¹] (Kcal·mol ⁻¹)	$\Delta H^\ddagger$ [kJ·mol ⁻¹] (Kcal·mol ⁻¹)	$\Delta S^\ddagger$ [eU]	E_a [kJ·mol ⁻¹] (Kcal·mol ⁻¹)	logA	Solvens
<u>a</u>	Tos	158.5	132.2 (31.6)	112.2 ± 19.5 (26.8 ± 4.6)	-11.2 ± 11.0	115.8 ± 19.5 (27.7 ± 4.6)	10.94	CD ₃ SO ₂ CD ₃
<u>a</u>	Tos	155.0	132.4 (31.6)	125.1 ± 1.1 (29.9 ± 0.3)	-4.1 ± 0.6	128.7 ± 1.1 (30.7 ± 0.3)	12.50	CD ₃ CN
<u>b</u>	SO ₂ CF ₃	160.0	134.2 (32.0)	97.2 ± 2.1 (23.3 ± 0.5)	-20.1 ± 1.2	101.4 ± 2.1 (24.2 ± 0.5)	9.00	CD ₃ CN
<u>c</u>	Mes	160.0	134.6 (32.1)	159.4 ± 24.8 (38.1 ± 5.9)	13.6 ± 13.7	163.1 ± 25.0 (38.9 ± 6.0)	16.35	CD ₃ CN
<u>d</u>	COØ	87.0	111.7 (26.7)	110.0 ± 1.3 (26.3 ± 0.3)	-1.1 ± 0.9	113.0 ± 1.3 (27.0 ± 0.3)	13.06	CDCl ₃
<u>e</u>	CO ₂ CH ₃	64.6	105.4 (25.2)	110.4 ± 1.0 (26.4 ± 0.2)	3.6 ± 0.7	113.3 ± 1.0 (27.0 ± 0.2)	14.07	CD ₃ CN
<u>f</u>	CONMe ₂	125.0	123.8 (29.6)	105.0 ± 4.0 (25.1 ± 1.0)	-11.2 ± 2.4	108.3 ± 4.0 (25.9 ± 1.0)	10.90	C ₆ D ₆
<u>g</u>	CH ₃	68.3	107.0 (25.5)					
<u>h</u>	CH ₂ CH ₂ CN	100.0	113.9 (27.2)	134.8 ± 12.2 (32.2 ± 2.9)	13.7 ± 8.0	137.9 ± 12.2 (32.9 ± 2.9)	16.31	CD ₃ CN
<u>i</u>	CH ₂ CH ₂ E	80.0	110.0 (26.3)	111.2 ± 3.0 (26.6 ± 0.7)	0.8 ± 2.0	114.2 ± 3.0 (27.3 ± 0.7)	13.49	CD ₃ CN
<u>i</u>	CH ₂ CH ₂ E	70.0	108.2 (25.9)	109.5 ± 1.8 (26.2 ± 0.4)	0.9 ± 1.2	112.5 ± 1.8 (26.9 ± 0.4)		C ₆ D ₆
<u>22</u>	H.	100.0	117.5 (28.1)					CD ₃ CN

Tab. 5 Aktivierungsparameter substituierter cis-Benzoltriamin-Derivate 23 und des Grundsystems 22

Kap. 3 Fragmentierende Cyclisierungen von 4,7-Dihydro-1H-1,4,7-triazonin-Derivaten

In Übereinstimmung mit der Hückel-Regel ¹²⁷⁾ sind Furan, Thio-phen, Selenophen und Pyrrol aromatische Verbindungen, da ein freies Elektronenpaar der Heteroatome mit dem π -Elektronen-system in konjugative Wechselwirkung tritt. Die Anellierung zweier Fünfring-Einheiten führt zu den "naphtalinähnlichen" Verbindungen des Typs 30 und 31.



X, Y = O, S, Se, NH

Mit wenigen Ausnahmen sind alle 20 Grundsysteme synthetisiert und charakterisiert worden. Eine umfangreiche Arbeit von R. GLEITER ¹⁷⁶⁾ beschreibt die Photoelektronenspektren (PE) aller sauerstoff-freien Vertreter. Eine ausführliche Literaturüber-sicht gibt Tab. 6 und 7.

X	Y	Synthese	NMR-Daten	PE	Theoret.Arbeiten
O	O				177
O	S ^{a)}	178	179		177
O	Se ^{a)}	178	179		
O	NH ^{b)}	180			177
S	S	181,182	183,184	176,185-7	177,188
S	Se	189,190	190,191	176	
S	NH	192-194	193	176	177
Se	Se	195,196		176	
Se	NH	180,194	194	176	
NH	NH	180,194	194	176	177

a) 2-Phenyl-Derivat

b) 5-Ethoxycarbonyl-Derivat

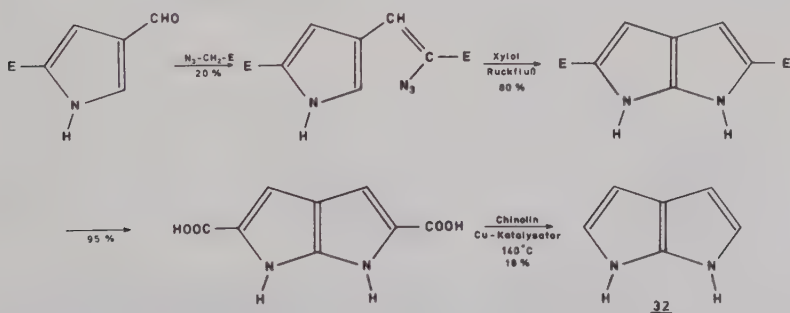
Tab. 6: Lit. Übersicht für 30

X	Y	Synthese	NMR-Daten	PE	Theoret.Arbeiten
0	0				177
0	S	197	197		177
0	Se ^{a)}	197			
0	NH	180,194	194		177
S	S	198	183,184 199,200	176,187	177,188
S	Se	190	190,191	176	
S	NH	194,201-2	194,202	176	177
Se	Se	195,196	203	176	
Se	NH	180,194	194	176	
NH	NH				177

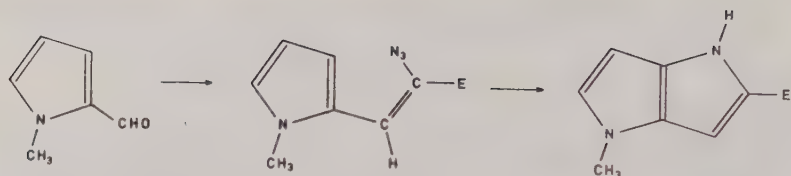
a) 2-Carbonsäure-Derivat

Tab. 7: Lit. Übersicht für 31

Von den isomeren, unsubstituierten Dihydropyrrolopyrrolen ($X = Y = \text{NH}$) konnte bislang nur das [2,3-b]-Isomer 32 von C. PAULMIER (180,194) dargestellt werden.

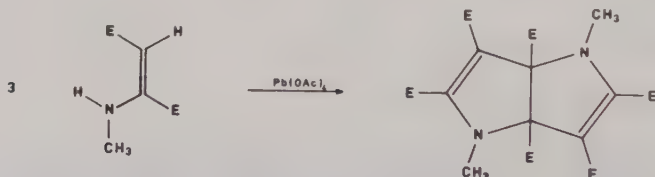


32 wird als instabile, extrem säureempfindliche Verbindung beschrieben. Die Knoevenagel-Kondensation mit dem N-unsubstituierten 2-Formylpyrrol ließ sich nicht verwirklichen, jedoch ermöglichte das N-Methylderivat erstmals den Zugang zum Pyrrolo-[3,2-b]-System.

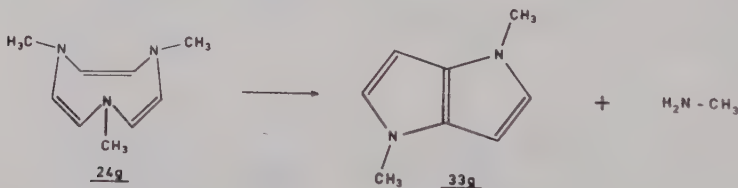


Abbauversuche der Carbonsäure sind von H. HEMETSBERGER ²⁰⁴⁾ jedoch nicht unternommen worden.

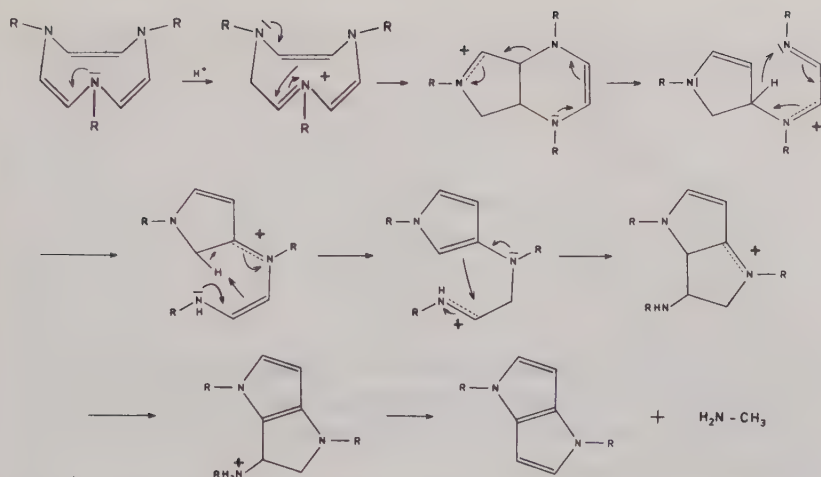
Ein hochsubstituiertes Derivat erhielt J.M. VERNON ²⁰⁵⁾ neben anderen Heterocyclen bei der $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ -Oxidation von N-Methylaminofumarester.



Einen prinzipiell neuen Zugang zum 1,4-Dihydro-pyrrolo[3,2-b]-pyrrol entdeckte R. SCHWESINGER ⁵⁴⁾, als die Thermolyse von 24g in Lösung 33g lieferte:



In Anbetracht der Tatsache, daß bei der Gasphasenthermolyse von 23g bzw. 24g diese fragmentierende Cyclisierung unterbleibt, wurde ein ionischer Mechanismus vorgeschlagen:



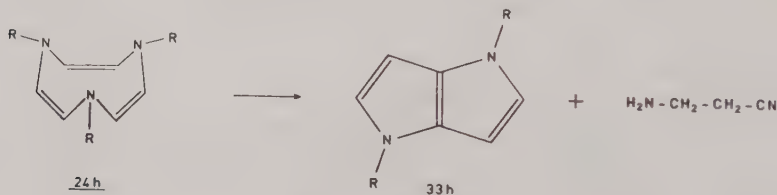
Demnach sollten N-Donor-Substituenten wegen der Stabilisierung der kationischen Zentren die Reaktion begünstigen, wohingegen man von N-Acceptoren eine Erschwerung bzw. Verhinderung erwartet. Um diese Annahme zu erhärten bzw. die Grenzen dieses Darstellungsweges abzustecken, wurde das thermische Verhalten von N-Alkyl-, N-Acyl- und N-Sulfonylsubstituierten Dihydrotriazoninen 24 untersucht.

<u>23</u> $\longrightarrow$ <u>24</u> $\longrightarrow$ <u>33</u> + H ₂ N-R	<u>23/24/33</u>	R
<u>h</u>		CH ₂ CH ₂ CN
<u>i</u>		CH ₂ CH ₂ CO ₂ CH ₃
<u>f</u>		CON(CH ₃) ₂
<u>a</u>		SO ₂ C ₆ H ₄ CH ₃ -(p)

Kap. 3.1 Thermolyse des Acrylnitril-Adduktes 24h

Die Thermolyse von 23h unter exakt eingehaltenen Reaktionsbedingungen (CDCl₃ entgast, 150 min bei 100°C und 60 s bei 150°C) liefert quantitativ das Trien 24h, weiteres Erhitzen für 2 min auf 150°C löst die Folgereaktion zum Pyrrolopyrrol 33h aus.

^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch lassen sich in der hellbraunen Lösung lediglich 33h und β -Aminopropionitril im Verhältnis 1:1 identifizieren, andere Signale treten nicht auf.



Während bei 24g $\rightarrow$ 33g der Hinweis auf die Aminkomponente nur indirekt über Verfärbung von Indikatorpapier erhalten wurde, ist hier jedoch der exakte spektroskopische Nachweis als β -Aminopropionitril gelungen.

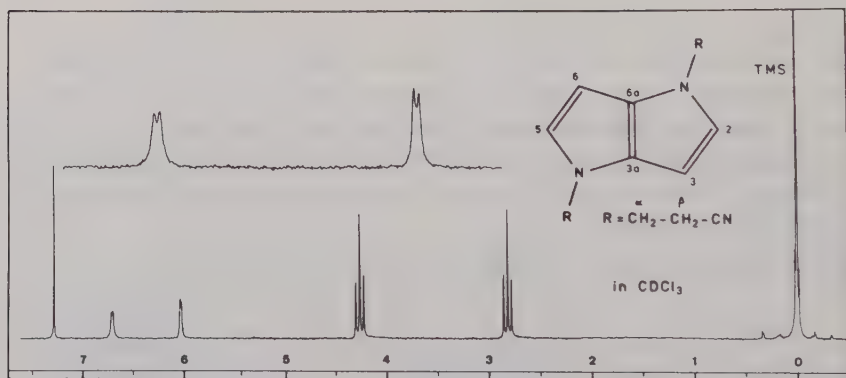


Abb. 16: 180 MHz-NMR-Spektrum von 33h

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.81$ (t, $\beta\text{-CH}_2$), 4.26 (t, $\alpha\text{-CH}_2$), 6.02 (d, 3-,6-H), 6.69 (d, 2-,5-H).-

$J_{\alpha\text{-CH}_2, \beta\text{-CH}_2} \approx 6.8$, $J_{2,3} = J_{5,6} = 2.5$ Hz.

Die Reinisolierung von 33h muß unter Schutzgas vorgenommen werden, da in Lösung rasche Verfärbung nach Blau eintritt,

vermutlich durch Bildung des Radikal-

kations:
Im Einklang damit wird auch im Massen-

spektrum ein Molekülpeak hoher Intensi-

tät bei $m/e = 212$ (73.2%) registriert.
Dominierende Fragmente entstehen ferner

durch ein- und zweimalige Abspaltung von $\cdot\text{CH}_2\text{CN}$. Wie der Ver-

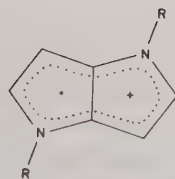
gleich der Triene 24h und 24i zeigt, übt die β -ständige Cyan-

gruppe einen erheblichen stabilisierenden Einfluß ¹⁷⁰⁾ aus.

Dieser Effekt macht sich auch im Pyrrolopyrrol-System dahinge-

hend bemerkbar, daß 33h im kristallinen Zustand (Schmp.:
151 - 151.5°C) kurzzeitig unter Luftzutritt belassen werden

kann.



Kap. 3.2 Thermolyse des Acrylester-Adduktes 24i

Wie in Kap. 2 ausgeführt, ist 24i sehr instabil und extrem

sauerstoffempfindlich. Die Weiterreaktion zu 33i läßt sich

¹H-NMR-spektroskopisch belegen, wenn eine CDCl_3 -Lösung von 23i

mehrere Stunden bei 70°C gehalten wird. Neben Triimin 23i

(20-40%) und Cyclononatrien 24i (60-80%) bildet sich zu weni-

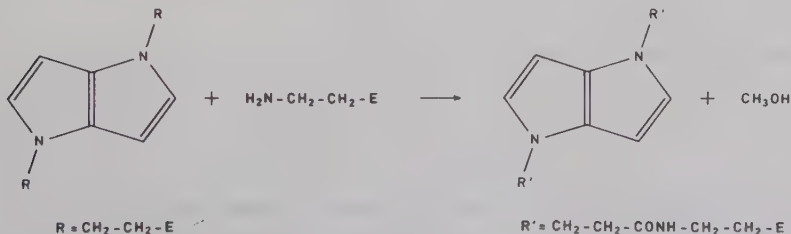
gen Prozent 33i. Bei erhöhter Temperatur finden zunehmend un-

spezifische Zersetzungsreaktionen statt, sodaß keine Ausbeute-

steigerung erzielt wird. Da anzunehmen ist, daß β -Aminopropion-

ester als Begleitprodukt auftritt, sollten u.a. Esteraminolysen

zur Ausbeuteminderung beitragen:



Kap. 3.3 Thermolyse des Harnstoffes 24f

Die $\sigma + \pi$ -Isomerisierung des Tricarboxamids 23f ist in CDCl_3 -Lösung innerhalb von 90 min bei 150°C beendet. Zur Bildung von 33f bedarf es jedoch drastischerer Bedingungen: Erst bei 230°C setzt langsame Reaktion ein und ist laut $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle nach 8 min beendet (dickwandige Röhrchen!). Obwohl das Auftreten von N,N-Dimethylharnstoff nicht direkt nachgewiesen wurde, könnten mehrere Signale im Bereich der Methylgruppen u.a. darauf zurückgehen. Nach Filtration der braunen Rohlösung unter Schutzgas über eine kleine Kieselgelsäule wird 33f in ca. 78% Ausbeute kristallin (Schmp.: $163\text{--}163.5^\circ\text{C}$) erhalten. In Lösung neigt es zur Verfärbung nach Graublau.

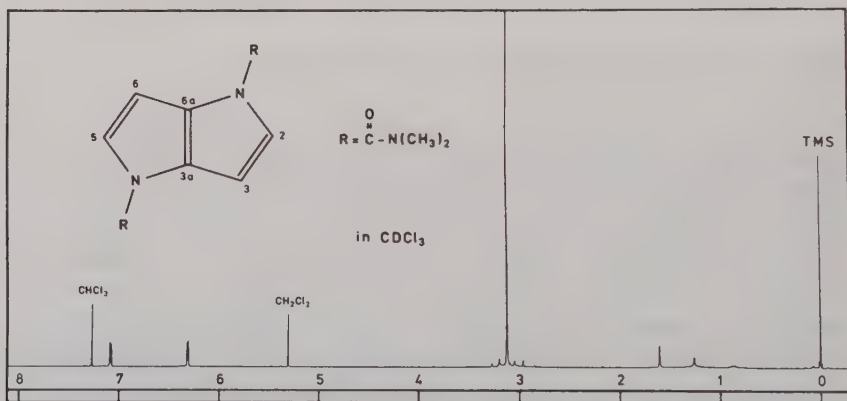


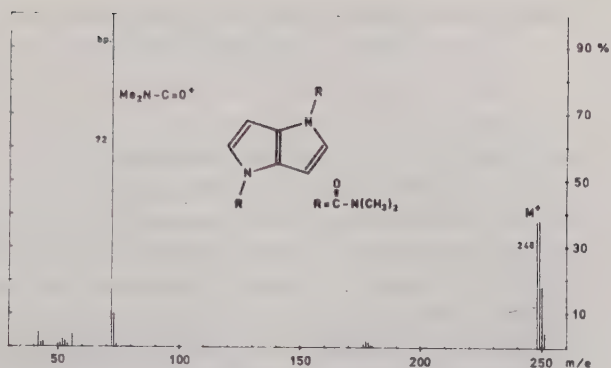
Abb. 17: 250 MHz-NMR-Spektrum von 33f

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.14$ (s, CH_3), 6.35 (d, 3-,6-H), 7.13 (d, 2-,5-H).-

$$J_{2,3} = J_{5,6} = 3 - 3.5 \text{ Hz.}$$

Das Massenspektrum ist extrem linienarm. Neben dem base-peak bei $m/e = 72$ (Acyklkation $(\text{CH}_3)_2\text{N-C}=\text{O}^+$) finden sich lediglich noch intensive Signale für M^+ (38.0%) sowie M^++1 (38.3%) und M^++2 (18.4%).

Abb. 18:
70 eV-MS-Spektrum
von 33f



Kap. 3.4 Thermolyse des Tosylats 24a

Um eine Lösung von 24a zu erzeugen, wird Tritosyltriimin 23a in Chloroform 30 min bei 160°C und 90 s bei 210°C erhitzt. Die Umsetzung zu 33a wird durch weiteres Erwärmen auf 230°C für 40 s eingeleitet. Dabei werden jedoch auch andere, teilweise unspezifische Vorgänge ausgelöst, da eine übelriechende, schwarze Lösung mit rußartigen Verunreinigungen resultiert. Nach zweimaliger PSC unter Argon mit verschiedenen Fließmitteln werden 5-10% Ditosylpyrrolopyrrol 33a gewonnen. Die Sauerstoffempfindlichkeit in Lösung drückt sich in der Verfärbung nach Hellrosa aus.

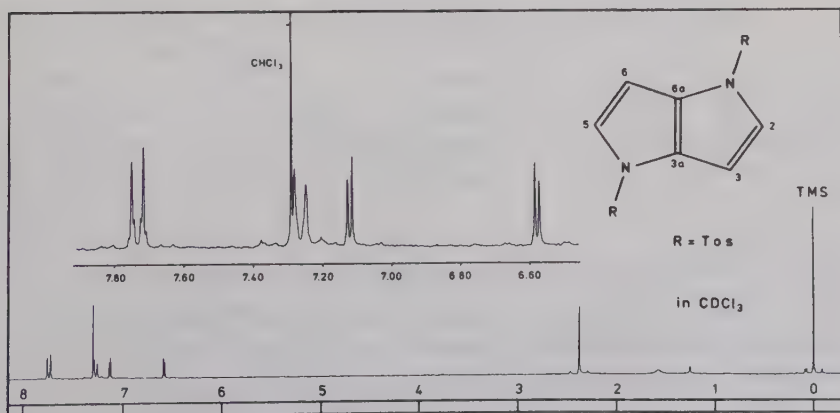
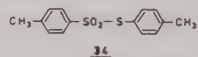


Abb. 19: 250 MHz-NMR-Spektrum von 33a

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.39$ (s, CH_3), 6.58 (d, 3-,6-H), 7.12 (d, 2-,5-H), 7.28 (m, o-Aromaten), 7.75 (m, m-Aromaten).-

$$J_{2,3} = J_{5,6} = 3 - 3.5 \text{ Hz.}$$

Neben 33a läßt sich chromatographisch noch p-Tolylthiotosylat 34 isolieren, das auf unabhängigem Wege hergestellt (206)

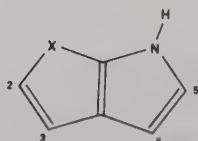


und verglichen wurde. Eine plausible Erklärung für die Bildung von 34 ist schwer zu geben. Thermische N-S-Spaltung in 33a bzw. Tosylamid (?) und anschließende Radikalreaktionen kommen bei der hohen Temperatur in Frage. Die Schwefeldesoxygenierung könnte evtl. durch 33a bewirkt werden.

Aus den Vergleichsdaten von gleichartig substituierten Pyrrolen 35 (vgl. Tab. 11 S. 47) erkennt man, daß die Signale für die 2-,5-Positionen nahezu identisch sind.

In den 3-,6-Positionen bewirkt die Donorfähigkeit des zweiten N-Atoms in 33 eine Hochfeldverschiebung, die sich vor allem in den $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten widerspiegelt.

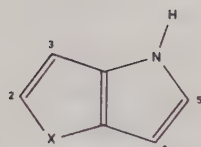
Den vic. Kopplungskonstanten $J_{2,3} = J_{5,6} = 2.5 - 3.5 \text{ Hz}$ in 33h,i,f,a entsprechen die $J_{4,5}$ - ($J_{5,6}$ -)Werte um $\approx 3 \text{ Hz}$ der Pyrrolsysteme des Typs 30 (31) mit $\text{Y} = \text{NH}$. Gleichzeitig wird noch die Abhängigkeit der Kopplungen $J_{2,3}$ von der Elektronegativität des Heteroatoms ersichtlich (Tab. 8 und 9):



X	Solvens	$J_{2,3}$	$J_{4,5}$	EN	Lit.
NH	DMSO/ D_2O	2.9	2.9	3.0	194
S	DMSO	5.0	2.8	2.5	193
S	Aceton/ D_2O	5.0	2.9	2.5	193
Se	DMSO/ D_2O	5.5	2.9	2.4	194

Tab. 8 Kopplungskonstanten der anellierten Pyrrolsysteme 30

Die selektive Darstellung aller Derivate von 24 sowie die bisherigen Thermolysen zu 33 belegen eine Parallelität im Substituenteneinfluß auf die Reaktionen 23 + 24 und 24 + 33; d.h.



X	Solvens	$J_{2,3}$	$J_{5,6}$	EN	Lit.
O	DMSO/D ₂ O	2.1	2.9	3.5	194
S	CCl ₄	5.35	3.0	2.5	202
S	DMSO/D ₂ O	4.9	2.8	2.5	194
Se	DMSO/D ₂ O	5.5	2.8	2.4	194

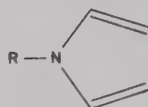
Tab. 9 Kopplungskonstanten der anellierten Pyrrolsysteme 31

N-Donatoren erleichtern die fragmentierende Cyclisierung und N-Acceptoren wirken entgegen und bedingen höhere Reaktionstemperaturen. Aufgrund der guten Ausbeute und bekannter Methoden zur Abspaltung des N-Acylrestes kommt lediglich dem Harnstoff 33f als Vorstufe für das Grundsystem Bedeutung zu.

Signal	<u>33g</u>	<u>33h</u>	<u>33i</u>	<u>33f</u>	<u>33a</u>
2-,5-H	6.35	6.69	6.68	7.13	7.12
3-,6-H	5.70	6.02	5.98	6.35	6.58
C-2-,5	123.8	123.4	---	123.1	123.9
C-3-,6	89.0	91.0	---	98.9	101.8
C-3a,-6a	129.6	128.3	---	127.9	129.2
Lit.	54	59	59	59	59
Solvens (¹ H)	CCl ₄	CDCl ₃	CDCl ₃	CDCl ₃	CDCl ₃
(¹³ C)	CCl ₄	CDCl ₃	---	CDCl ₃	CDCl ₃

Tab. 10 ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der substituierten Pyrrolopyrrole 33

Signal	<u>35g</u>	<u>35h</u>	<u>35a</u>
2-,5-H	6.54	6.68	7.09
3-,4-H	6.12	6.20	6.22
C-2-,5	121.6	---	120.8
C-3-,4	108.2	---	113.5
Lit.	207,210	208	209,210
Solvens (¹ H)	CDCl ₃	CDCl ₃	CDCl ₃
(¹³ C)	CDCl ₃	---	CDCl ₃

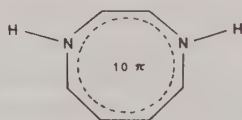


35

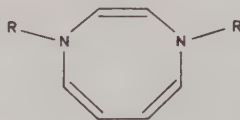
Tab. 11 ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der substituierten Pyrrole 35

Kap. 4 Synthese von Dichlordiimin 39j

Das Wechselspiel zwischen Theorie und Praxis bedeutet in den Naturwissenschaften eine stete Herausforderung der Experimentatoren. So sind die theoretischen Voraussagen ²¹¹⁾, wonach 1,4-Dihydro-1,4-diazocin 36 und seine N-substituierten Derivate 37, obwohl formal die Hückel-Regel ¹²⁷⁾ erfüllend, generell nicht aromatisch sein sollen, eindeutig widerlegt worden ⁵⁸⁾.



36



37

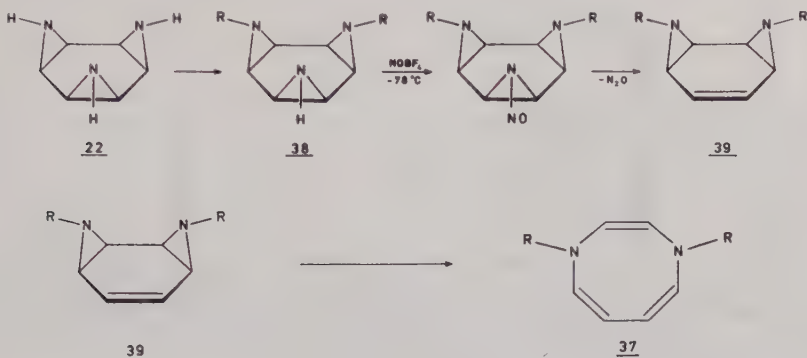
Wie der Vergleich zwischen 37e und 37f in Tab. 12 zeigt, sind es äußerst empfindliche Substituenteneinflüsse, die zwischen Aromatizität einerseits und olefinischem Charakter andererseits entscheiden. Für eine ausführliche Diskussion zu diesem Thema sei auf den Übersichtsartikel in den Chem. Ber. ⁵⁸⁾ verwiesen.

Voraussetzung für den aromatischen Charakter ist, daß R induktiv und/oder mesomer Elektronen in den Ring liefert. In diesem Zusammenhang stellte sich daher die Frage, welche Eigenschaften das N,N'-Dichlor-Derivat 37j haben sollte, d.h. würde der mesomere den induktiven Effekt überspielen können ?

	R	arom.	nicht arom.	Lit.		R	arom.	nicht arom.	Lit.
<u>36</u>	H	+	-	37,55-8	<u>37e</u>	CO ₂ CH ₃	-	+	37,55-8
	Bisanion	+	-	37,55-8	<u>37f</u>	CONMe ₂	+	-	37,56,58
<u>37a</u>	Tos	-	+	37,53,56,58	<u>37g</u>	CH ₃	+	-	54-58
<u>37c</u>	Mes	-	+	55,57	<u>37l</u>	SiMe ₃	+	-	55,57
<u>37d</u>	COC ₆ H ₅	-	+	53,56,58					

Tab. 12 Diatropie und Paratropie der 1,4-Diazocine 36 und 37

Als Syntheseweg wurde der in unserem Arbeitskreis entwickelte Zugang über disubstituierte Triimine 38 versucht:



Die kinetisch kontrollierte Zweifachchlorierung von 22 wurde bereits beschrieben ⁹⁵⁾ und liefert in 56% Ausbeute 38j als weiß-kristalline Verbindung ^{*)}.

Die Entaminierung mit NOBF_4 als N_2O ist verlustreich - nach chrom. Aufarbeitung auf Al_2O_3 basisch bei 0°C werden, nicht optimiert, nur ca. 15% 39j erhalten.

Die NMR-Spektren sind charakteristisch für die Bishomobenzol-Struktur (vgl. Abb. 20). Auch hier absorbieren die allylischen Protonen und C-Atome bei höherem Feld als die entsprechenden Kerne in Position 1 und 2.

Die Kopplungskonstanten wurden einer Computersimulation des Spektrums entnommen:

i, j	1,2	1,4	1,5	1,6	1,7	4,5	4,6	4,7	5,6
J (Hz)	5.79	0.34	0.00	-0.06	6.88	4.67	-0.20	0.00	10.97

^{*)} Neben 38j entsteht in Spuren auch 23j und Monochlortriimin 40j. Letzteres ist sehr instabil und wurde daher nur ^1H -NMR-spektroskopisch identifiziert (s. Exp. Teil). Da sich immer auch 22 und 38j nachweisen lassen, wird eine rasche Disproportionierung angenommen.

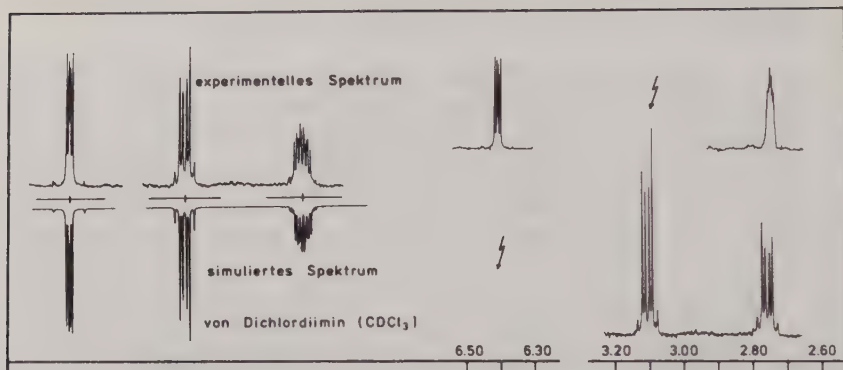


Abb. 20: 250 MHz-NMR-Spektrum von 39j

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.76$ (m, 4-,7-H), 3.11 (m, 1-,2-H), 6.41 (m, 5-,6-H).

Der große Betrag $J_{1,2} = 5.79$ Hz ist typisch für die cis-Anordnung der Aziridine.

Die Instabilität von 39j ist vermutlich die Ursache für die geringe Ausbeute. Bei Raumtemperatur findet auch im kristallinen Zustand merkliche Zersetzung statt, sodaß sich eine Aufbewahrung unter Schutzgas bei -20°C empfiehlt.

Wie bei 23j,k und 38j läßt sich auch bei 39j kein definierter Schmp. angeben. Ab 90°C findet rasche Braunfärbung statt und oberhalb 107°C explosionsartige Zersetzung.

Im Massenspektrum treten intensive Fragmente bei $m/e = 116/114$ (26.4%, 79.8%) für $\text{M}^+ - \text{Cl}, -\text{HCN}$ und bei $m/e = 106$ (98.4%) für $\text{M}^+ - 2\text{Cl}$ auf. Der base-peak bei $m/e = 79$ entsteht durch Abspaltung von 2 Cl-Atomen und HCN. Die M^+ -Peaks können - ähnlich wie bei 23j - nicht registriert werden.

Die Darstellung von 37j durch $\sigma \rightarrow \pi$ -Isomerisierung scheiterte. Spekuliert werden kann, ob es die Zersetzlichkeit von 39j ist, die der Cycloreversion keine Chance läßt, oder aber die Insta-

bilität von 37j, die eine Identifizierung unmöglich macht. In entgaster und getrockneter CD_3CN -Lsg. folgt zumindest die Abnahme von 39j bei 65.2°C annähernd einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung mit einer Halbwertszeit von ≈ 8 min.

t (min)	t (s)	$E_{\text{kor.}}$ (mm)	% E	$\ln(E_{\text{kor.}}/E_0)$
0	0	43.50	100.0	± 0.000
15	900	10.96	25.2	-1.378
30	1800	3.19	7.3	-2.612

$$k \approx 1.45 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \quad t_{1/2} \approx 7.96 \text{ min}$$

$$\Delta G^\ddagger \approx 102 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (24.3 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$$

Tab. 13 Kinetische Daten von cis-Dichlordiimin 39j

Obwohl das ursprüngliche Ziel, 37j zu synthetisieren nicht erreicht werden konnte, ist die Isolierung von 39j trotzdem ein Erfolg. Die Aktivierungsbarriere der $\sigma \rightarrow \pi$ -Isomerisierung ist nämlich bei Diimin 39 im Vergleich zu gleichartig substituierten Triimin 23 soweit herabgesetzt, daß lediglich N-Sulfonyl-Derivate (39a : R = Tos ⁵³) und 39c : R = Mes ⁵⁷) eine zur Isolierung noch ausreichende Beständigkeit aufweisen.

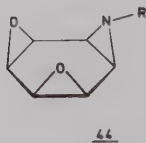
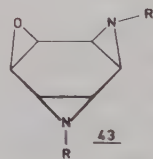
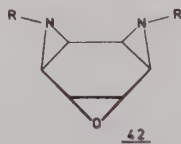
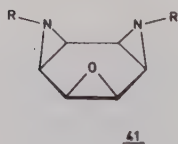
Dimethyldiimin 39g ließ sich nur ^1H -NMR-spektroskopisch identifizieren ($t_{1/2}$ (20°C): ≈ 2 min) ⁵⁴), wohingegen die Entaminierung von 38d,e direkt - ohne Nachweis von 39d,e - den Achtring lieferte ^{37,53}). Die Reindarstellung von 39j bedeutet also, daß der Substituent Chlor, ähnlich wie die Sulfonyl-Reste, die σ -Struktur induktiv zu stabilisieren vermag und somit ein prinzipiell andersartig substituierter Vertreter dieser Substanzklasse zugänglich wurde.

Kap. 5 Synthese und Isomerisierung des cis-Bisoxa-aza-
tris- σ -homobenzols 44

Kap. 5.1 Hydroxiaminierung von anti-cis-Dibromid 48

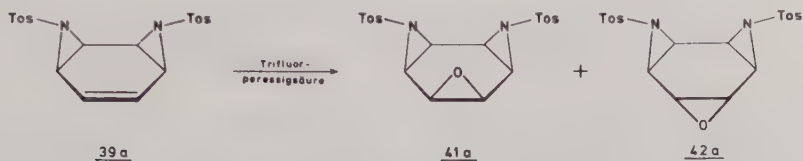
Nach der Synthese der isomeren Benzoltrioxide 1 und 3 und des cis-Benzoltriimins 22 war die Herstellung gemischter Oxa-aza-homobenzole das Ziel weiterer Untersuchungen. Zum einen erhoffte man sich Aufschlüsse darüber, inwieweit die Aktivierungsparameter des cis-Bisoxa-aza- und des cis-Oxa-bisaza-tris- σ -homobenzols sich in die von 1 und 22/23 abgesteckten Grenzen einordnen lassen, zum anderen sollten es Edukte für Aminocyclohexanole und die noch unbekannten Heterocyclen 7H-1,4,7-Dioxazonin und 4,7H-4,7-Dihydro-oxdiazonin sein. Eine weitere Überlegung war, daß die gemischten Trishomssysteme evtl. auch zu den noch unbekannten Oxa-aza-bis- σ -homobenzolen führen könnten.

Sechs Oxa-aza-tris- σ -homobenzole sind möglich:

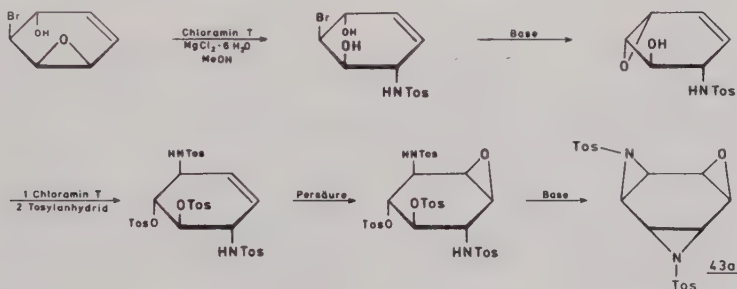


41a und 42a sind in geringer Ausbeute (9.6%) von B.GALLENKAMP ⁵³⁾ im Verhältnis 2:3 durch Epoxidierung von Ditosyldimin 39a hergestellt worden. Eine Trennung ließ sich leider nicht bewerkstelligen, sodaß die kinetische Verfolgung der

Isomerisierung von 41a nur einen groben Richtwert lieferte ^{*)}.



43a ist erst vor wenigen Monaten von C. KAISER in einer vielstufigen Synthesesequenz hergestellt worden ⁶⁰⁾:



Derzeit wird untersucht, inwieweit sich 43 bzw. geeignete Vorstufen zur Synthese von trans-Benzoltriimin eignen ⁷⁸⁾.

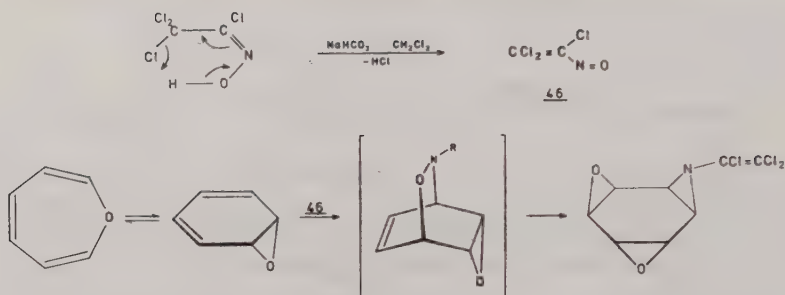
Aus der Serie der Bisoxa-aza-homobenzole ist bislang nur das Beispiel 45 auf zwei prinzipiell verschiedenen Wegen bekannt geworden:

a) Zugang von H.-G. VIEHE ^{99, **)}:

Die elektronenarme Nitroso-Verbindung 46 ²¹²⁾ addiert als Dienophil im Sinne einer Diels-Alder-Reaktion an Benzoloxid $\rightleftharpoons$ Oxepin:

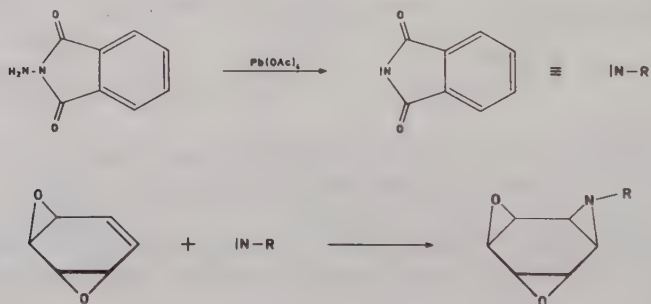
^{*)} Eine zusätzliche Komplikation bestand darin, daß sich 42a unspezifisch zersetzte und das Isomerisierungsprodukt von 41a unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil war.

^{**) Neueste Veröffentlichung: E. Francotte, R. Merényi, B. Vandenbulcke-Coyette und H.-G. Viehe, Helv. Chim. Acta 64, 1208 (1981)}



Ohne Isolierung des Primäradduktes - formal dem Endoperoxid der Singulett-sauerstoff-Addition ^{79,83)} entsprechend - wird das Tris-homobenzol in 17% Ausbeute erhalten.

b) Zugang von H. STEGELMEIER ⁵⁷⁾:

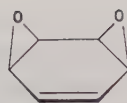


Das aus Phthalhydrazin mit Pb(OAc)_4 in situ erzeugte Nitren addiert an trans-Benzoldioxid (20%).

Die ersten Versuche ⁴⁴ und ⁸ in einem Reaktionsschritt darzustellen, wurden kurz nach Abschluß der Diplomarbeit eingeleitet. Als Edukt diente cis-Benzoldioxid ⁴⁷, und folgende Methoden zur Einführung des Aziridin-Ringes wurden erfolglos ausprobiert:

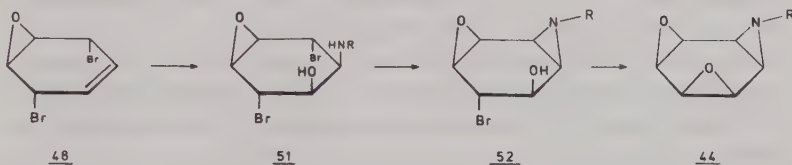
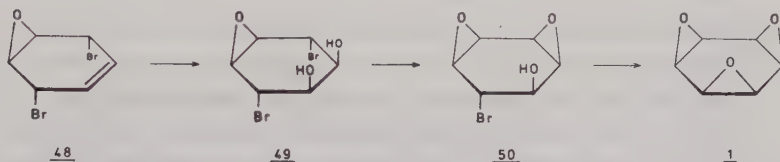
- 1) Bestrahlung von Azidoameisensäure-ethylester ²¹³⁾.
- 2) 1,3-Dipolare Cycloaddition von p-Nitrobenzolsulfonylazid ²¹⁴⁾.
- 3) Addition von N,N-Dibrombenzolsulfonamid ²¹⁵⁾.

- 4) Addition von Dichlorurethan ²¹⁶⁾.
- 5) Addition von Jodisocyanat ²¹⁷⁾.
- 6) Addition von Cyanamid ²¹⁸⁾.
- 7) Umsetzung mit Diphenylsulfilimin ²¹⁹⁾.



47

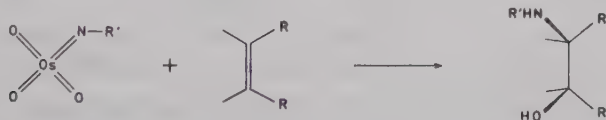
Nachdem alle Wege nicht zum Ziel geführt hatten, wurde eine neue Synthesestrategie, die an der Darstellung des cis-Benzoltrioxids 1 orientiert war, verfolgt:



Als entscheidender Reaktionsschritt erwies sich hierbei die gleichzeitige Einführung einer cis-ständigen Sauerstoff- und Stickstoff-Funktion in 48.

Zur cis-Hydroxiaminierung werden in der Literatur nur wenige Methoden beschrieben:

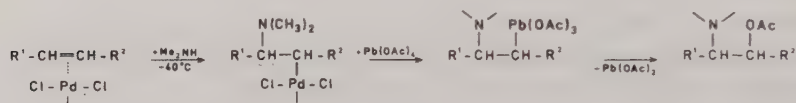
- 1) Stöchiometrische Umsetzung mit N-Alkyl-Monoimido-Osmiumtrioxid ²²⁰⁻²²³⁾.



Der hohe Preis von Osmiumtetroxid, der Vorstufe für das Reagens, ließ diese Methode wenig geeignet erscheinen ^{*)}.

^{*)} Bis- und Tris-Imido-Osmium-Verbindungen, die ebenfalls stöchiometrisch angewendet werden müssen, führen zur Bis-Aminierung ^{224,225)}.

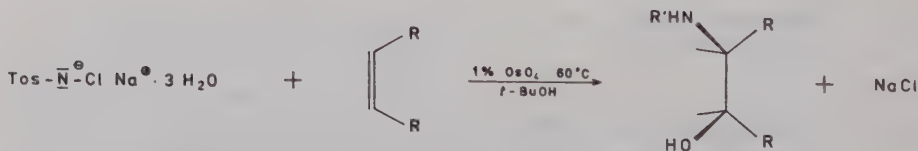
- 2) Olefin-Pd(II)-Komplexe addieren bei -40°C Dimethylamin zu einer β -Aminoalkylpalladium-Verbindung, die nach Metall-Austausch mit Pb-(IV)-Acetat und Abspaltung von $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ den acetylierten Aminoalkohol ergibt (226-228):



Diese Methode schien aus folgenden Gründen unbrauchbar:

- α) In der Originallit. ²²⁶⁾ wird nur die Verwendung von Dimethylamin als N-Komponente berichtet, also eines sek. Amins, das für den folgenden Cyclisierungsschritt 51 → 52 nicht mehr geeignet ist. Ob diese Reaktion auch mit prim. Aminen (z.B. CH_3NH_2) erfolgreich durchführbar ist, war zum damaligen Zeitpunkt nicht bekannt *).
- β) Das Ausmaß der Bromid-Substitution bzw. HBr-Eliminierung war nicht vorhersagbar.
- γ) Der hohe Preis von Palladium sollte eine größere präp. Anwendung einschränken.

In Anbetracht der Tatsache, daß weitere Methoden der cis-Oxi-aminierung in der Lit. nicht bekannt waren, wurde eine neue, von K.B. SHARPLESS beschriebene Variante von 1) angewendet, bei der das Olefin mit kat. Mengen an OsO_4 in Gegenwart von Chloramin T-Trihydrat in t-Butanol zur Reaktion gebracht wird ²³⁰⁾:



Dabei wurden jedoch folgende Risiken in Kauf genommen:

*) Wie in einer späteren Publikation ausgeführt wird, liefert die β -Amino-palladierung mit prim. Aminen Aziridine und nicht mehr Hydroxiamine ²²⁹⁾.

- a) Würde die Hydroxiaminierung 48 $\rightarrow$ 51 ebenso wie die Hydroxilierung 48 $\rightarrow$ 49 mit KMnO_4 aufgrund des cis-dirigierenden Effektes des Oxiransauerstoffs nur 51 liefern oder auch das stereoisomere Produkt mit trans-ständigem Epoxid?
- b) Soweit die Ergebnisse mit stöchiometrischen Mengen an Alkylimido-Os-Verbindungen übertragbar sind, reagieren bevorzugt mono- und trans-disubstituierte Olefine. Cis-di- und höher substituierte Olefine ergeben nurmehr geringe Ausbeuten an Aminoalkohol. Würde also überhaupt noch eine Reaktion stattfinden?
- c) In einigen untersuchten Fällen stören die frei werdenden Chloridionen die weitere Reaktion, sodaß nur niedrige Ausbeuten erzielt werden. Durch Zusatz von AgNO_3 kann dieser störende Effekt zuweilen beseitigt werden ^{*)}, daher werden zwei allgemeine Arbeitsvorschriften - mit und ohne AgNO_3 -Zusatz - angegeben. Wegen der allyl-ständigen Bromatome verbot sich die Verwendung von Silbersalz von selbst, sodaß sich überhaupt nur eine Variante anbot - die richtige?

Die Umsetzung von 48 mit OsO_4 /Chloramin T in t-Butanol liefert in "bescheidenen" Ausbeuten (bis 12%) das gewünschte Hydroxiamin 51a. Die Ausbeute hängt dabei u.a. sehr empfindlich von den Aufarbeitungsbedingungen ab. Wird bei der wässrigen Aufarbeitung nur unvollständig mit Na-Hypochlorit-Lösung ausgeschüttelt, so stört das als Nebenprodukt entstandene Tosylamid die chrom. Trennung ganz erheblich, da es nur einen geringfügig kleineren R_F -Wert besitzt (Chloroform/Aceton). Bei zu intensiver Extraktion wird 51 jedoch durch Salzbildung in die wässrige Phase entfernt. Weiter limitierend wirkt sich der Gehalt an isomeren Dibromiden aus. Da zum damaligen Zeitpunkt die Bedingungen zur Reindarstellung von 48 noch nicht optimiert waren, wurde zumeist ein Gemisch nicht immer konstanter Zusammensetzung verwendet. Mit einer Mischung aus

^{*)} Es werden jedoch auch Gegenbeispiele angeführt, wo Ag^+ -Ionen die Reaktion nahezu verhindern ²³⁰⁾.

85% ⁴⁸ werden jedoch reproduzierbar Ausbeuten um 12% erhalten ^{*)}.

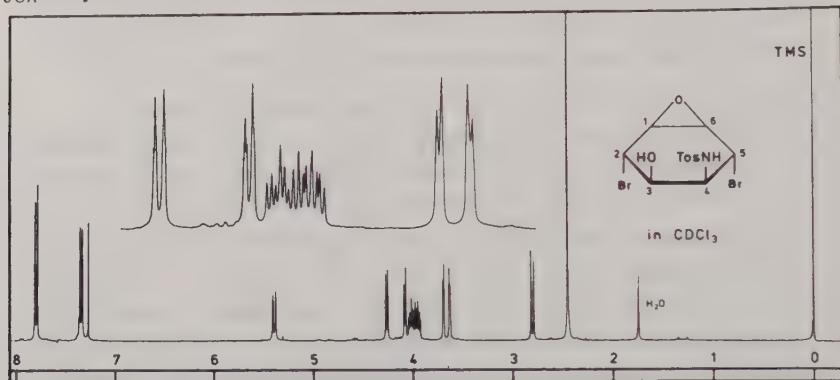


Abb. 21: 360 MHz-NMR-Spektrum von 51a

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.44 (s, CH₃), 2.80 (d, OH), 3.62 (br. d, 6-H), 3.68 (br. d, 1-H), 3.94 (m, 4-H), 4.00 (m, 3-H), 4.07 (br. d, 5-H), 4.25 (br. d, 2-H), 5.40 (d, N-H), 7.35 (d, m-Aromaten), 7.81 (d, o-Aromaten). -

$J_{1,2} \approx 1.0$, $J_{1,5} \approx J_{2,6} \approx 0.5 - 1.0$, $J_{1,6} = 3.0 - 3.5$,

$J_{2,3} = 6.5$, $J_{3,4} = 3.5$, $J_{3,OH} = 9.5$, $J_{4,5} = 5.5$,

$J_{4,NH} = 10.0$, $J_{5,6} \approx 1.0$ Hz.

Die Kopplungskonstanten $J_{2,3} = 6.5$ Hz und $J_{4,5} = 5.5$ Hz er-

^{*)} Diese Ausbeuten sind nicht optimiert. In einer späteren Publikation ²³¹⁾ weist K.B. SHARPLESS auf die Nachteile bei der Hypochlorit-Extraktion hin, die bei Verwendung von 1 proz. NaOH-/ges. NaCl-Lösung umgangen werden können. Die dünnschichtchromatographische Reinisolierung von 51 ist sehr arbeits- und zeitintensiv, daher wurden die isomeren, in ihrer ursprünglichen relativen Zusammensetzung veränderten Bromide nicht mehr zurückgewonnen. Die angegebene Ausbeute ist also absolut zu sehen - umsatzbezogen ist sie wesentlich höher.

lauben den Schluß, daß ein rasches Gleichgewicht der beiden Konformationen A und B mit leichter Bevorzugung von A vorliegt. Dies ist insofern verwunderlich, als man wegen der



quasi-equatorialen Anordnung des größeren NH-Tosyl-Restes und einer H-Brückenbindung des Hydroxylprotons zum Epoxid-Sauerstoff eine Begünstigung von B erwarten sollte. Da die Stereochemie der Substituenten aufgrund der stereospezifischen Folgeschritte eindeutig festgelegt ist, kann an der obigen Struktur kein Zweifel bestehen. Obwohl Sulfonamiden allgemein gute Kristallisationsfähigkeit nachgesagt wird, ließ sich 51a nur unter großen Schwierigkeiten kristallisieren (Schmp.: 115-116°C). Meist wurde es als Öl isoliert und weiter verwendet.

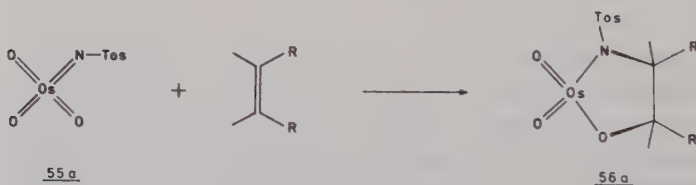
Inwieweit die Hydroxiaminierung von 48 einem dirigierenden Einfluß von Oxiranring und Bromatomen unterliegt, kann nicht eindeutig beantwortet werden, da auf eine vollständige Produktanalyse verzichtet wurde. Dünnschichtchromatographisch ließen sich in dem Reaktionsansatz neben Ausgangsmaterial, Tosylamid und 51 mehrere andere Zonen erkennen, die Fluoreszenzlöschung im UV-Licht hervorrufen. Vermutlich handelt es sich hierbei u.a. auch um solche Verbindungen, die durch Bromidsubstitution in 48 bzw. seinen Isomeren durch das nucleophile N-Chlorsulfonamid-Anion¹⁵⁶⁾ entstanden sind (vgl. S. 86). Da der Reaktionsansatz der Oxiaminierung mit Chloramin B, welches rasch selbst hergestellt werden kann²³²⁾, bei der chrom. Aufarbeitung Vorteile mit sich brachte, wurden alle folgenden Umsetzungen mit diesem Reagens durchgeführt. Das 51a entsprechende Produkt 51m ($R = SO_2C_6H_5$) ist jedoch nicht mehr charakterisiert worden.

Mechanistische Betrachtungen:

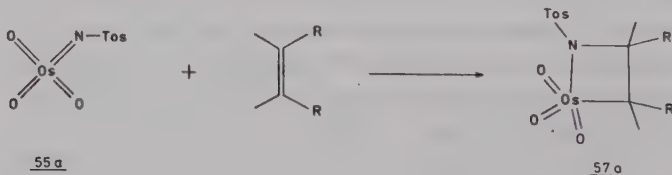
Die Untersuchungen über die OsO_4 -katalysierte cis-Hydroxilierung von Olefinen durch J. BÖESEKEN²³³⁾ und R. CRIEGEE²³⁴⁾ zeigen, daß fünfgliedrige Osmat-ester wie 53, die isolierbar sind, als Zwischenstufen durchlaufen werden. Analoge Os-(VI)-diamido-Komplexe 54 konnte K.B. SHARPLESS bei der Umsetzung von Olefinen mit Diimido-Os-dioxiden erhalten²²⁴⁾:



Wie die ausschließliche Bildung von 54 zeigt, besteht eine größere Tendenz zur Ausbildung von Os-N-C-Bindungen als von Os-O-C-Bindungen. Daher wird von SHARPLESS vermutet, daß in situ aus OsO_4 und Chloramin T (B) erzeugtes und laufend regeneriertes 55a (m) mit dem Olefin über ein Osmium-(VI)-esteramid 56a (m) den Aminoalkohol liefert²³⁰⁾:



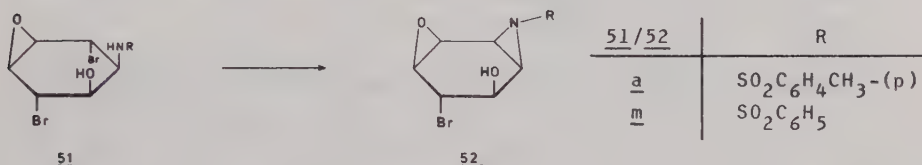
In einer späteren Arbeit äußert der Autor die Ansicht, daß anstelle einer [3+2]-Cycloaddition zu 56 primär eine [2+2]-Cycloaddition zu der viergliedrigen Zwischenverbindung 57a (m) eintritt, die durch reduktive Eliminierung abreagiert²³⁵⁾:



Diese Annahme ist von I. DYONG ²³⁶⁾ jedoch aus experimentellen Befunden in Verbindung mit quantenmechanischen Rechnungen nach CNDO/S widerlegt, und der ursprüngliche Mechanismus als wesentlich wahrscheinlicher hingestellt worden ^{*)}.

Kap. 5.2 Cyclisierung von 51 mit DBN

Die Umsetzung von 51a bzw. 51m mit einem Äquiv. DBN in THF liefert in hoher Ausbeute (90%) jeweils nur ein Produkt (Schmp.: 127°C bzw. 140°C). Aufgrund der unterschiedlichen Acidität des NH- und OH-Wasserstoffs wird nur Aziridinbildung bewirkt:



Die Struktur, beispielhaft an 52m diskutiert, folgt aus den spektroskopischen Daten: Im ^{13}C -NMR-Spektrum finden sich zwei Signale bei $\delta = 35.0$ und $\delta = 35.6$ ppm, die nur mit Aziridinen zu vereinbaren sind, sodaß Epoxidbildung ausgeschlossen werden kann. Im IR-Spektrum fehlt die charakteristische NH-Schwingung bei $\tilde{\nu} \approx 3300 \text{ cm}^{-1}$ und im ^1H -NMR (CDCl_3) das charakteristische breite Dublett bei $\delta = 4.5 - 6$ ppm - stattdessen wird ein Dublett für das Hydroxylproton bei $\delta = 2.82$ ppm registriert, dessen große Kopplung $J_{5,\text{OH}} = 11.5$ Hz, im Einklang mit einer scharfen IR-Absorption bei $\tilde{\nu} = 3485 \text{ cm}^{-1}$, auf eine fixierte Konformation des Moleküls durch H-Brückenbindung zum Oxiran-Sauerstoff hinweist ²⁴³⁾.

Die Annahme einer bevorzugten Konformation mit quasi-trans-diaxialen Resten folgt vor allem aus den Kopplungsparametern $J_{5,6} = 3.0$, $J_{4,5} = 6.5$ und $J_{6,7} = 3.0$ Hz.

^{*)} Über Anwendungen der OsO_4 -katalysierten Hydroxiaminierungen vgl. ²³⁶⁻²⁴⁰⁾, bez. einer modifizierten Reaktionsführung mit N-Cl-N-Metalla-carbamaten ^{241,242)}.

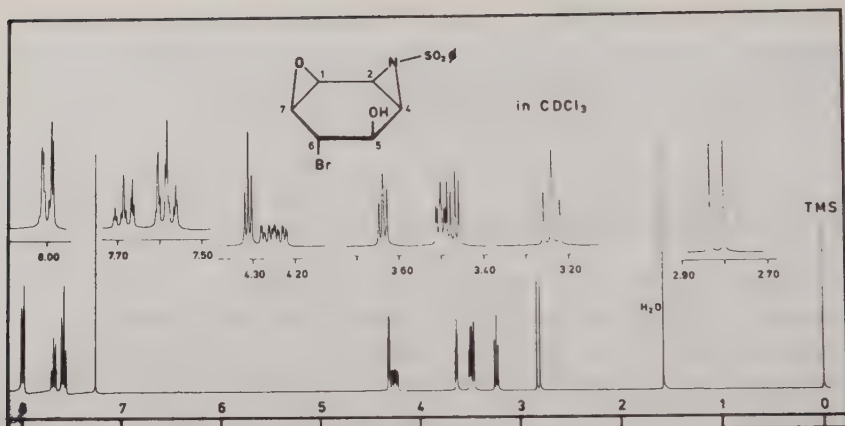
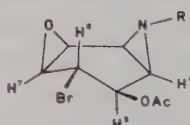
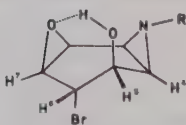


Abb. 22: 360 MHz-NMR-Spektrum von 52m

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.82$ (d, OH), 3.24 (t, 4-H), 3.47 (dd, 2-H), 3.50 (m, 7-H), 3.64 (t, 1-H), 4.25 (dddd, 5-H), 4.31 (t, 6-H), 7.58 (m, m-Aromaten), 7.69 (m, p-Aromat), 8.00 (m, o-Aromaten).-

$J_{1,2} = 3.0$, $J_{1,7} \sim 3.5$, $J_{2,4} = 7.0$, $J_{4,5} = 6.5$,
 $J_{5,6} \sim 3.0$, $J_{5,7} = 1.0$, $J_{5,\text{OH}} = 11.5$, $J_{6,7} = 3.0$ Hz.



Das Acetat von 52m (58m, Schmp.: 123°C) liegt jedoch in einer Konformation vor, bei der die Substituenten an C-5 und C-6 quasi-equatoriale Positionen einnehmen, erkennbar an der deutlich vergrößerten Vicinalkopplung $J_{5,6} = 7.0$ Hz und der verkleinerten Kopplung $J_{4,5} = 4.0$ Hz.

Neben dem $^1\text{H-NMR}$ ist das Acetat auch durch die übrigen spektroskopischen Informationen (IR: $\tilde{\nu}_{\text{C=O}} = 1734 \text{ cm}^{-1}$ und $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta(\text{CH}_3) = 20.2$, $\delta(\text{C-5}) = 69.2$, $\delta(\text{C=O}) = 159.6$ ppm) abgesichert.

Als weiteres Derivat von 52m wurde das Tosylat 59m (Schmp.: 181.5°C) hergestellt, da man sich hiervon einen Zugang zum Oxa-aza-bis-homobenzol bzw. dessen Isomerisierungsprodukt erhofft hatte (vgl. Kap. 6).

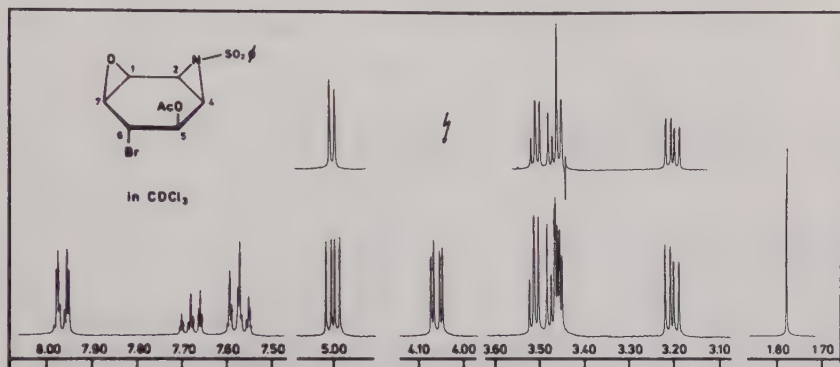


Abb. 23: 360 MHz-NMR-Spektrum von 58m

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.78$ (s, CH_3), 3.20 (dd, 4-H), 3.46 (dd, 7-H), 3.47 (dd, 2-H), 3.51 (t, 1-H), 4.06 (dd, 6-H), 5.20 (dd, 5-H), 7.57 (m, m-Aromaten), 7.68 (m, p-Aromat), 7.97 (m, o-Aromaten).-

$$J_{1,2} = 3.5, \quad J_{1,7} = 3.5, \quad J_{2,4} = 7.0, \quad J_{4,5} = 4.0,$$

$$J_{5,6} = 7.0, \quad J_{6,7} = 2 - 2.5 \text{ Hz.}$$

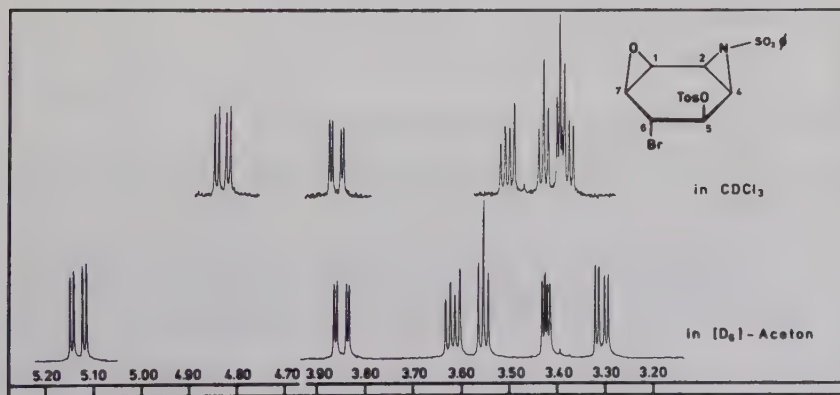


Abb. 24: 360 MHz-NMR-Spektrum von 59m

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.45$ (s, CH_3), 3.38 (dd, 4-H), 3.39 (m, 7-H), 3.43 (t, 1-H), 3.50 (br. dd, 2-H), 3.86 (dd, 6-H), 4.83 (dd, 5-H), 7.33 (m, m-Aromaten von Tosyl), 7.57 (m, m-Aromaten von Benzolsulfonyl), 7.68 (m, p-Aromat von Benzolsulfonyl), 7.72 (m, o-Aromaten von Tosyl), 7.98 (m, o-Aromaten von Benzolsulfonyl).-

$J_{1,2} = 3.5$, $J_{1,7} = 3.5$, $J_{2,4} = 6.5 - 7$,

$J_{4,5} = 3.0$, $J_{5,6} = 8.5$, $J_{6,7} = 2.0$, zusätzliche kleine Kopplung im Signal von 7-H, möglicherweise

$J_{2,7} < 0.5$ Hz.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{-Aceton}$): $\delta = 2.48$ (s, CH_3), 3.31 (dd, 4-H), 3.42 (ddd, 7-H), 3.56 (t, 1-H), 3.65 (br. dd, 2-H), 3.85 (dd, 6-H), 5.13 (dd, 5-H), 7.50 (m, m-Aromaten von Tosyl), 7.68 (m, m-Aromaten von Benzolsulfonyl), 7.78 (m, o-Aromaten von Tosyl und p-Aromat von Benzolsulfonyl), 7.95 (m, o-Aromaten von Benzolsulfonyl).-

$J_{1,2} = 3.5$, $J_{1,7} = 4.0$, $J_{2,4} = 7.0$, $J_{2,7} < 0.5$,

$J_{4,5} = 2.5 - 3$, $J_{5,6} = 9 - 9.5$, $J_{6,7} = 2.0$ Hz.

Die Kopplung $J_{5,6} = 8.5$ Hz (CDCl_3) zeigt, daß die quasi-trans-diaxiale Stellung der 5-,6-H-Atome noch stärker ausgeprägt ist, als im sterisch weniger anspruchsvollen Acetat 58m. Im polaren Milieu ($[\text{D}_6]\text{-Aceton}$) vergrößert sich die Kopplung schließlich sogar auf $J_{5,6} = 9 - 9.5$ Hz.

Kap. 5.3 Cis-Bisoxa-aza-tris- σ -homobenzol 44

Wird bei der Cyclisierung des Hydroxiamins 51 ein größerer Überschuß an DBN verwendet, so bildet sich neben 52 auch schon 44. Wie Kontrollversuche mit reinem 52 gezeigt haben, ist die Oxiranbildung zu 44 mit DBN zuweilen durch teerartige Nebenprodukte beeinträchtigt, sodaß sich die Verwendung von

Mononatriumglycolat/THF bzw. K-t-butylat/THF als vorteilhafter erweist. Nicht optimiert werden Ausbeuten von ca. 60-70% erhalten. 44m ist in den gängigen Lösungsmitteln (CHCl_3 , CH_2Cl_2 , Methanol, Acetonitril...) wenig löslich.

In Form farbloser Kristalle vom Schmp. 211°C (Zers.) fällt es aus Methylenchlorid an. Im ^{13}C -NMR finden sich - im Einklang mit der symmetrischen Struktur - drei "Aliphatensignale" bei $\delta = 33.5$ (Aziridine) und $\delta = 43.5, 45.9$ ppm (Oxirane). Im ^1H -NMR-Spektrum ist der Unterschied in der chem. Verschiebung der Protonen nur gering, sodaß eine Interpretation nach l. Ordnung selbst bei 250 und 360 MHz unmöglich ist:

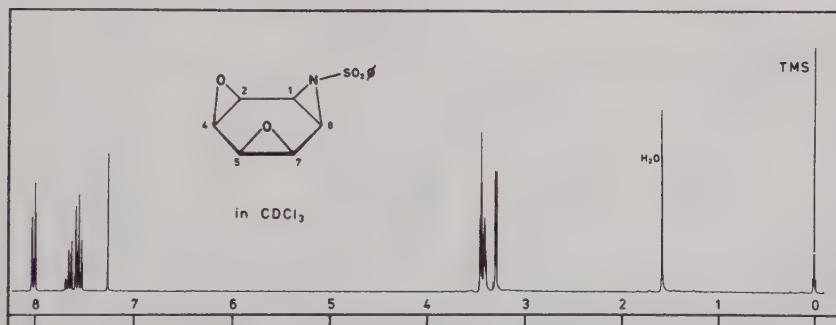


Abb. 25: 250 MHz-NMR-Spektrum von 44m

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 3.33$ (m, 1-,8-H), 3.45 (m, 2-,7-H), 3.48 (m, 4-,5-H), 7.63 (m, m-Aromaten), 7.72 (m, p-Aromat), 8.08 (m, o-Aromaten).-

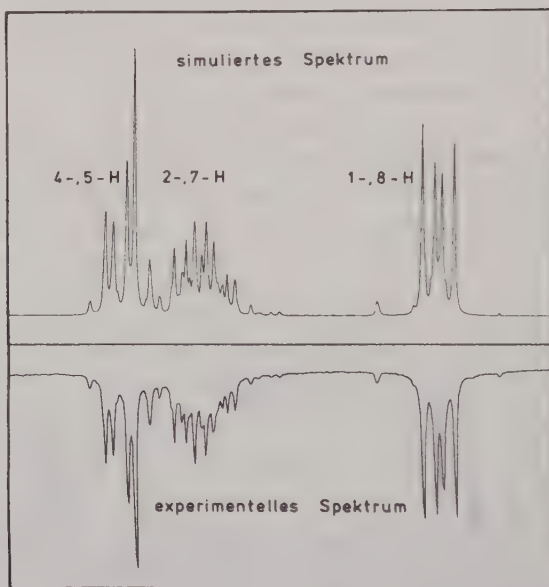
Eine Computersimulation (vgl. Abb. 26) liefert die nachstehenden Kopplungsparameter:

i, j	1,2	1,4	1,5	1,7	1,8	2,4	2,5	2,7	4,5
J (Hz)	3.90	-0.24	0.14	0.07	7.04	3.54	-0.02	-0.01	3.10

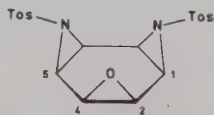
Die Werte $J_{1,8} = 7.04$ Hz und $J_{2,4} = J_{5,7} = 3.54$ Hz sind typisch für die Aziridin- bzw. Oxiran-Kopplung. Die Kopplung $J_{4,5} = 3.10$ Hz belegt die relative cis-Anordnung der beiden

Oxiranringe, da bei trans-Konfiguration ein Wert von ca. 1-2 Hz zu erwarten wäre ^{*)}; die cis-Stellung von Oxiran- und Aziridinringen folgt aus der Kopplung $J_{1,2} = J_{7,8} = 3.90$ Hz

Abb. 26:
250 MHz-NMR-Spektrum
von 44m



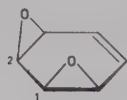
wie der Vergleich mit 41a und 42a zeigt ⁵³⁾:



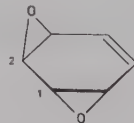
$$|J_{1,2} + J_{1,4}| = |J_{2,5} + J_{4,5}| = 3 \text{ Hz} \quad |J_{1,2} + J_{1,4}| = |J_{2,5} + J_{4,5}| = 0 \text{ Hz}$$

^{*)} Vgl. die Kopplungen

$$J_{1,2} = 2.83 \text{ Hz} \quad 43)$$



$$J_{1,2} = 1.74 \text{ Hz} \quad 50)$$



Kap. 5.4 $\sigma \rightarrow \pi$ -Isomerisierung von 44

Charakteristisch für die Stereochemie von 44m ist die thermische $\sigma \rightarrow \pi$ -Isomerisierung:



Der Verlauf der Reaktion wurde ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt und kinetisch ausgewertet:

T [$^\circ\text{C}$]	$t_{1/2}$ [min]	$k \cdot 10^4$ [s^{-1}]	$\Delta G^\ddagger$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($\text{Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)
191.0	42.6	2.71	147.2 (35.2)
194.0	34.5	3.35	147.3 (35.2)
197.0	26.2	4.41	147.2 (35.2)
200.0	19.6	5.91	147.0 (35.1)

Tab. 14 Kinetische Daten der Thermolyse von 44m

Die rechnerische Auswertung nach Arrhenius und Eyring liefert:

$$\begin{aligned}
 E_a &= 159.1 \pm 8.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (38.0 \pm 2.0 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}) \\
 \Delta H^\ddagger &= 155.1 \pm 8.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (37.0 \pm 2.0 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}) \\
 \Delta S^\ddagger &= 4.1 \pm 4.4 \text{ eU}
 \end{aligned}$$

Der prinzipielle Nachteil bei Kinetiken, die in einem kleinen Temperaturbereich durchgeführt werden, besteht in der hohen Unsicherheit des $\Delta S^\ddagger$ -Wertes. Als vernünftiger Vergleich bietet sich somit die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ an.

$\Delta G^\ddagger$	<u>23a</u>	<u>41a</u>	<u>44m</u>	<u>1</u>
$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	132.5	141.3	147.1	159.0
$\text{Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	31.6	33.7	35.1	38.0
T [$^\circ\text{C}$]	150.0	160.0	200.0	235.0
Solvens	$\text{CD}_3\text{SO}_2\text{CD}_3$	CD_3CN	CDCl_3	CDCl_3
Lit.	53	53	59	62

Tab. 15 Vergleich der kinetischen Daten von 23a, 41a, 44m und 1

Trotz unterschiedlicher Thermolysetemperaturen und Lösungsmittel kann der Schluß gezogen werden, daß der Ersatz eines N-Sulfonyl-substituierten Aziridinringes gegen einen Oxiranring eine Zunahme des $\Delta G^\ddagger$ -Wertes um ca. $8-9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\approx 2 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) zur Folge hat.

Im Gegensatz zu 1, das durch Gasphasenthermolyse isomerisiert werden kann, muß die Umlagerung des nichtflüchtigen 44 in Lösung durchgeführt werden. Dabei ist wichtig, daß Sauerstoffspuren ausgeschlossen werden, da sonst rußartige Zersetzungsprodukte auftreten. 60m kristallisiert aus Ether in Form von langen, durchsichtigen Plättchen (Schmp.: 63°C).

Im ^1H -NMR tritt ein AB-Spektrum bei $\delta = 5.71$ und $\delta = 5.88$ ppm auf ($J_{5,6} = J_{8,9} = 4.5 - 5.0 \text{ Hz}$), dem das Singulett für 2-, 3-H bei $\delta = 5.71$ ppm überlagert ist:

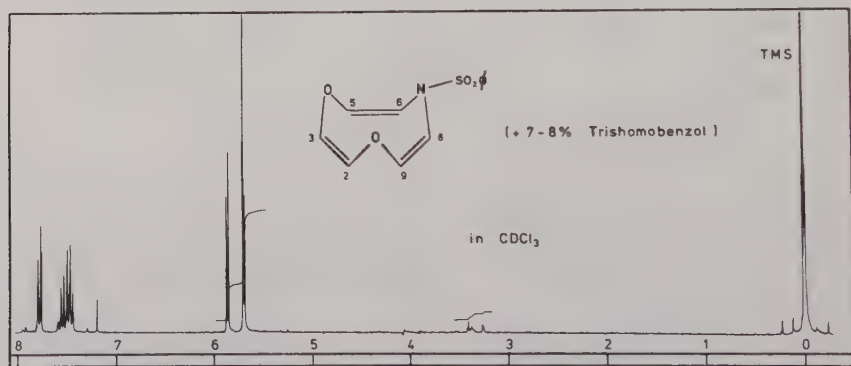


Abb. 27: 250 MHz-NMR-Spektrum von 60m

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 5.71$ (d, A-Teil eines AB-Systems, 6-,8-H oder 5-,9-H), 5.71 (s, 2-,3-H), 5.88 (d, B-Teil eines AB-Systems, 5-,9-H oder 6-,8-H), 7.49 (m, m-Aromaten), 7.58 (m, p-Aromat), 7.79 (m, o-Aromaten).-

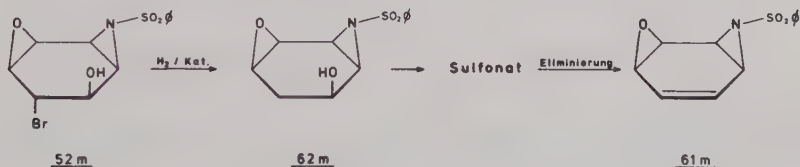
$J_{5,6} = J_{8,9} = 4.5 - 5.0 \text{ Hz}$.

Kap. 6 Versuche zur Synthese von cis-Oxa-aza-bis-σ-homo-
benzol 61 aus 44 bzw. 52

In den Verbindungen 44 und 52 ist die Struktur des cis-Oxa-aza-homobenzols 61 schon partiell vorgebildet. Über die Versuche, sie als Vorstufe für 61 heranzuziehen, wird im folgenden berichtet.

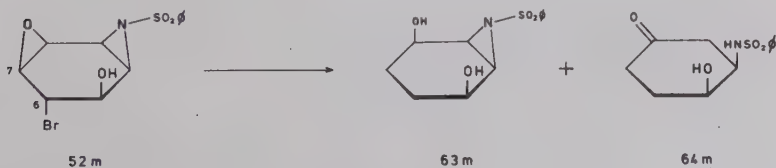
Kap. 6.1 Katalytische Hydrierung von 52m

Die katalytische Enthologenierung ist eine bekannte Reaktion²⁴⁴⁾. Bei einer kinetischen Bevorzugung gegenüber der Oxiran- und Aziridinringöffnung sollte sich so über 62m ein Zugang zu 61m ergeben.
Synthesepplan:



Bei der Hydrierung von 52m in Essigester/ NEt_3 mit Engelhard-Katalysator sind nach 30 min ca. 1.1 Äquivv. Wasserstoff aufgenommen. Die unwesentliche Verlangsamung der Reaktion deutet auf keine selektive Bromidsubstitution hin. Neben Edukt lassen sich dünn-schichtchromatographisch zwei Komponenten isolieren:

- a) Auf Umsatz bezogen entsteht die Verbindung mit kleinerem R_F -Wert (Chloroform/Aceton) zu ca. 44-45%. Da sie nicht kristallisierte, wurde sie nur ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch charakterisiert:



Die drei ^{13}C -Signale ($\delta = 27.1$, $\delta = 46.4$ und $\delta = -63.3$ ppm) weisen auf die symmetrische Verbindung 63m, entstanden durch Bromid- und Oxiransubstitution in 6-,7-Position.

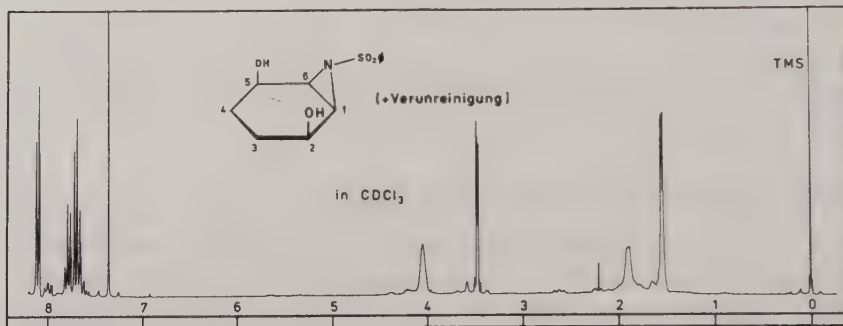


Abb. 28: 250 MHz-NMR-Spektrum von 63m

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.54$ (m, 3-,4-H), 1.90 (br. d, OH), 3.47 (m, 1-,6-H), 4.04 (m, 2-,5-H), 7.68 (m, m-Aromaten), 7.78 (m, p-Aromat), 8.10 (m, o-Aromat).

Im ^1H -NMR weist das Fehlen der charakteristischen NH-Absorption auf den intakt gebliebenen Aziridinring.

b) Die zweite Komponente der Hydrierung von 52m fällt zu 53% an. Sie ist in vielen org. Solventien schwer löslich und läßt sich aus Chloroform gut kristallisieren (Schmp.: $135-136^\circ\text{C}$). Auffallend ist im IR-Spektrum eine breite OH- und NH-Absorption ($\tilde{\nu} = 3405, 3155 \text{ cm}^{-1}$) sowie eine intensive Carbonylbande bei $\tilde{\nu} = 1714 \text{ cm}^{-1}$. Im ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2) finden sich Aliphatsignale bei $\delta = 29.6$, $\delta = 35.2$ und $\delta = 43.7$ ppm, die bei off-resonance-Messung zu Triplets aufspalten und folglich von CH_2 -Gruppen herrühren müssen. Eine Dublett-Aufspaltung bei $\delta = 55.8$ und $\delta = 67.6$ ppm muß somit von den N-Sulfonylamino- und Hydroxi-substituierten C-Atomen herrühren. Im Einklang mit diesen und speziell den ^1H -NMR-Daten ist Struktur 64m.

Da 62m nicht gefunden wird, muß die intramolekulare Oxiran → Keton-Umlagerung rasch bezüglich der Enthalogenierung erfolgen (245).

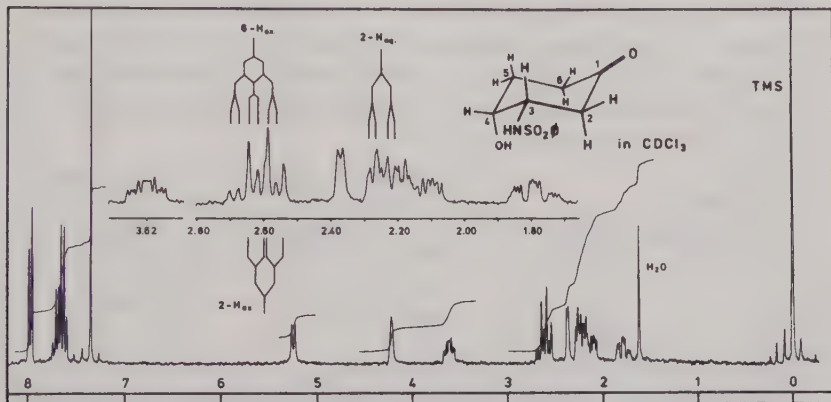


Abb. 29: 250 MHz-NMR-Spektrum von 64m

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.79$ (ddt, 5-H_β), 2.25 (m, 2-H_β), $2.06 - 2.31$ (m, 5-H_α , 6-H_β), 2.37 (d, OH), 2.59 (m, 2-H_α), 2.63 (m, 6-H_α), 3.62 (m, 3-H), 4.23 (m, 4-H), 5.25 (br. d, NH), 7.63 (m, m-Aromaten), 7.71 (m, p-Aromat), 7.97 (m, o-Aromaten).-

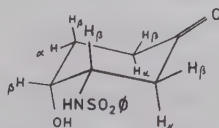
$$J_{2\alpha,2\beta} = 14.0, \quad J_{2\alpha,3} = 12.0, \quad J_{2\beta,3} = 5.0,$$

$$J_{3,4} = 2.5 - 3.0, \quad J_{3,\text{NH}} = 8.5, \quad J_{4,5\beta} = 2.0 - 3.0,$$

$$J_{4,\text{OH}} = 3.5 - 4.0, \quad J_{5\alpha,5\beta} = 14.0, \quad J_{5\alpha,6\alpha} = 6.5,$$

$$J_{5\beta,6\alpha} = 14.0, \quad J_{5\beta,6\beta} = 4.5 - 5.0, \quad J_{6\alpha,6\beta} = 14.0 \text{ Hz.}$$

Wie die Kopplungsparameter erkennen lassen, liegt vor allem folgende Konformation vor:



Wird die Hydrierung unter forciierteren Bedingungen durchgeführt (ca. 5-fache Katalysatormenge, 30-fache Reaktionszeit), so läßt sich 64m noch zu 38% isolieren, jedoch kein 63m mehr. Stattdessen findet sich zu 6% das N-sulfonylierte cis-Cyclohexanolamin 65m. Diese Verbindung (Schmp.: 100.5-101°C, Acetat 66m: 94-95°C) wurde zum Vergleich auch auf unabhängigem Wege aus Cyclohexen durch Hydroxiaminierung mit Chloramin B in 69% Ausbeute dargestellt ²³¹):

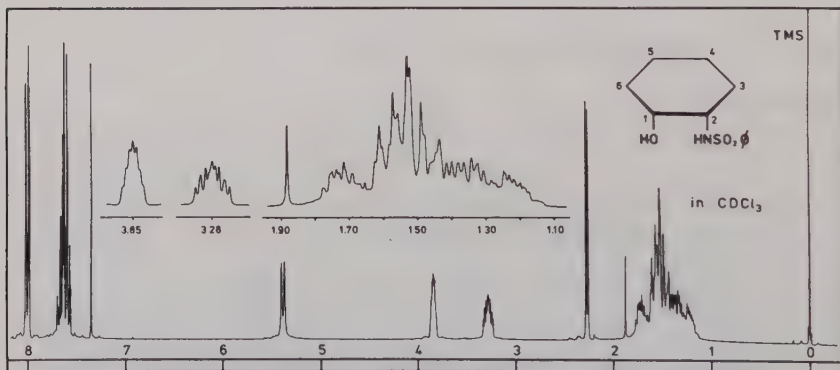
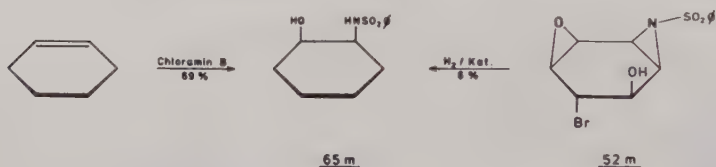


Abb. 30: 250 MHz-NMR-Spektrum von 65m

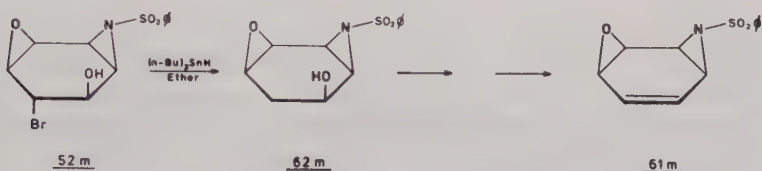
¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.10 - 1.80 (m, 3 _{α,β} -, 4 _{α,β} -, 5 _{α,β} -, 6 _{α,β} -H), 2.27 (d, OH), 3.28 (m, 2-H), 3.85 (m, 1-H), 5.38 (d, NH), 7.54 - 7.72 (m, m-, p-Aromaten), 8.00 (m, o-Aromaten). -

$J_{1,\text{OH}} = 5.0$, $J_{2,\text{NH}} = 8.0$ Hz.

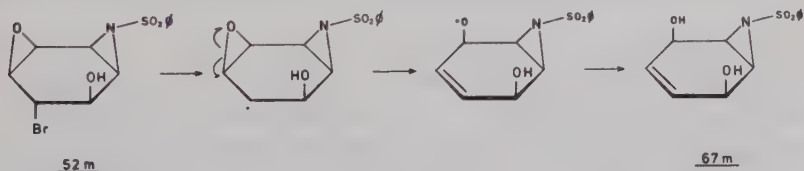
Da die vorliegenden Versuche keine Hinweise auf selektive Ent-halogenierung erbrachten, wurden Hydrierversuche mit anderen Katalysatoren bzw. Lösungsmittelsystemen nicht mehr durchgeführt.

Kap. 6.2 Reduktive Bromidsubstitution in 52 mit Tri-n-butylzinnhydrid

Von Tri-n-butylzinnhydrid ist bekannt, daß es aliphatische Alkylhalogenide in einer radikalischen Kettenreaktion in die Kohlenwasserstoffe überführt ²⁴⁶). Diese Reaktion auf 52m übertragen sollte 62m ergeben:



Die Umsetzung mit $(n-Bu)_3SnH$ in LAH-getrocknetem Ether benötigt mehrere Stunden Reaktionszeit bei Rückflußtemperatur. Neben Spuren an 52m und Überschuß an Reagens wird in 70% Ausbeute eine Verbindung (Schmp.: 171.5-173.5°C) isoliert, die (¹H-NMR) olefinische Signale aufweist. Im ¹³C-NMR finden sich zwei Aliphatensignale ($\delta = 43.8$ und $\delta = 62.2$ ppm) und ein Olefinsignal bei $\delta = 128.0$ ppm. Da Hydroxylgruppen (H/D-Austausch und IR) vorhanden sind, wird Struktur 67m und folgende Bildungsweise angenommen:



Wahrscheinlich ist die Ausbeute an 67m höher, wegen der extrem schlechten Löslichkeit sind Aufarbeitungsverluste zu vermuten. 67m kann als 2,3-Epimino-2,3-didesoxy-kondurit D bezeichnet werden. Nach Lit.recherche in Chemical Abstracts sind weder isomere Imino-kondurite noch gesättigte Derivate wie 63 bekannt. Somit stellt 52 $\rightarrow$ 63 und 52 $\rightarrow$ 67 den ersten Zugang zu diesen Systemen dar.

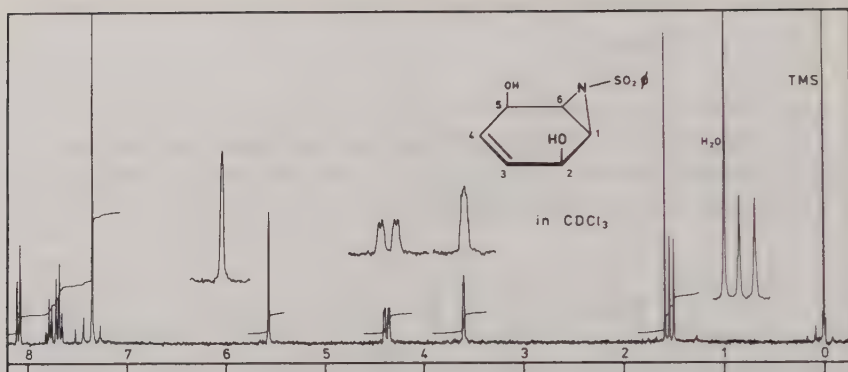


Abb. 31: 250 MHz-NMR-Spektrum von 67m

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.52$ (d, OH), 3.60 (m, 1-,6-H), 4.37 (br. dd, 2-,5-H), 5.56 (br. s, 3-,4-H), 7.68 (m, m-Aromaten), 7.79 (m, p-Aromat), 8.09 (m, o-Aromaten).-

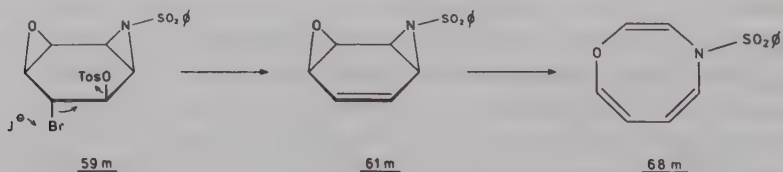
$J_{1,2} = J_{5,6} = 2.5 - 3.0$, $J_{1,3} = J_{4,6} = 0 - 1$,

$J_{1,5} = J_{2,6} = 1.5$, $J_{2,3} = J_{4,5} = 0 - 0.5$,

$J_{2,\text{OH}} = J_{5,\text{OH}} = 11.0$ Hz.

Kap. 6.3 Jodid-induzierte Eliminierung von β -Bromtosylat in 59m

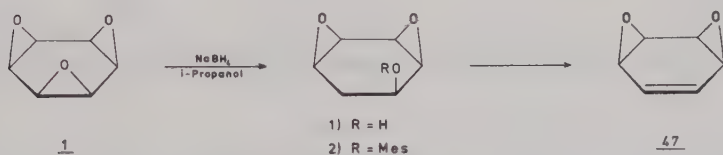
β -Halogensulfonate lassen sich in polarem Milieu (Aceton, i-Propanol) mit Na-Jodid in Olefine überführen ²⁴⁷). Auf 59m angewendet, sollte 61m bzw. sein Umlagerungsprodukt 68m zugänglich sein, da die Eliminierung mitunter höhere Temperaturen erfordert:



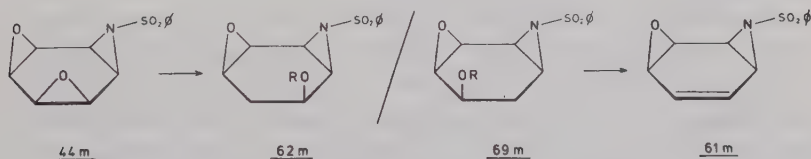
Wie ein Versuch im NMR-Maßstab ($[D_6]$ -Aceton) gezeigt hat, findet ab ca. 50°C Umsetzung zu zwei Produkten statt. Aufgrund von ^1H -NMR-Hochfeldmessungen können jedoch sowohl 61m als auch 68m ausgeschlossen werden. Bemühungen zur Strukturauflärung wurden nicht mehr unternommen. Vermutlich ist es die Konkurrenz der Oxiran- und Aziridinringöffnung durch das gute Nucleophil J^- , die eine selektive Eliminierung vereitelt.

Kap. 6.4 Na-Boranat-Reduktion von 44m

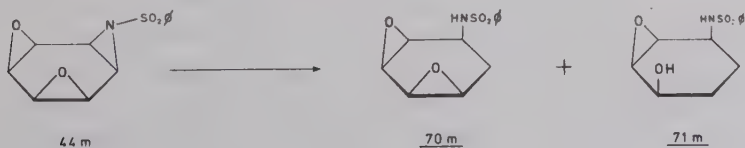
Bei der Untersuchung von Hydridsubstitutionen an 1 entdeckte H.-W. SCHNEIDER ⁴⁶⁾ einen neuen Zugang zum cis-Benzoldioxid 47:



Bei einer statistischen Bevorzugung der Oxiranpositionen sollte aus 44m analog auch 61m darstellbar sein:



Die Umsetzung von 44m mit NaBH_4 unter vergleichbaren Bedingungen ist durch die geringe Löslichkeit erschwert. Heterogen wurden 32 mg 44m in 5 ml i-Propanol mit 3.5 mg NaBH_4 umgesetzt. Nach der Aufarbeitung ließen sich - neben viel Edukt - chromatographisch zwei Produkte isolieren:



Der Hauptkomponente kommt aufgrund von ^1H -NMR-Entkopplungs-experimenten Struktur 71m zu. Sie ist vermutlich aus 70m, einer der möglichen Monoöffnungsprodukte, durch 1,2-Substitution entstanden.

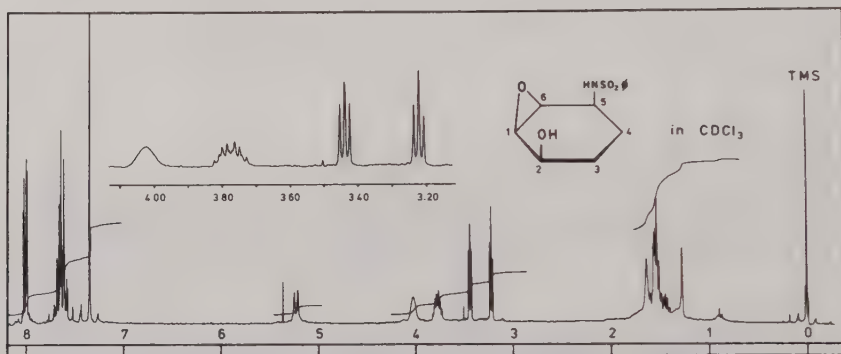


Abb. 32: 250 MHz-NMR-Spektrum von 71m

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.38 - 1.67$ (m, 3-,4-H), 1.63 (br. s, OH), 3.22 (t, 6-H), 3.44 (t, 1-H), 3.78 (br. m, 5-H), 4.02 (br. m, 2-H), 5.23 (br. d, NH), 7.53 - 7.75 (m, m-,p-Aromaten), 8.00 (m, o-Aromaten).-

$J_{1,2} = J_{1,6} = J_{5,6} = 3.5 - 4.0$, $J_{5,\text{NH}} = 9.5$ Hz.-

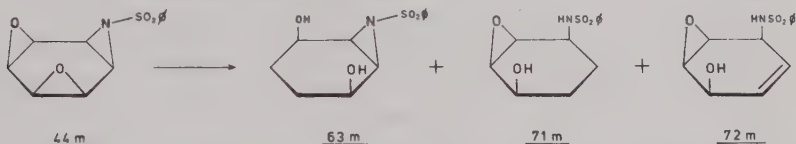
Wie in Kap. 7 noch näher ausgeführt werden wird, läßt sich 70m auf anderem Wege in besserer Ausbeute gewinnen, sodaß es an dieser Stelle besprochen werden soll.

Die ausschließliche Bildung von 70m und 71m zeigt, daß der Aziridinring in 44m wesentlich schneller substituiert wird als die Oxirane. Somit scheidet die selektive Monohydridreduktion von 44m zu 62m und/oder 69m als Vorstufe für 61m aus.

Kap. 6.5 Katalytische Oxiranöffnung in 44

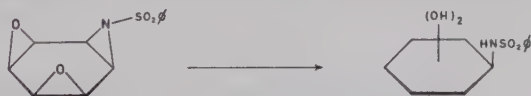
Die katalytische Reduktion von Oxiranen zu Alkoholen ist an vielen Beispielen belegt ²⁴⁴). Trotz geringer Chancen für die selektive Öffnung eines Epoxidringes wurde die Umsetzung von 44m vorgenommen. Die Hydrierung in Essigester/ NEt_3 mit Engelhard-Katalysator (1.25 Äquiv. H_2) liefert nach PSC neben Ausgangsmaterial noch zwei Fraktionen:

- a) Die Zone mit kleinerem R_F -Wert (Chloroform/Aceton) besteht aus einem Gemisch dreier Verbindungen im Verhältnis 1:1:1. Wie die $^1\text{H-NMR}$ -Hochfeldanalyse zeigt, handelt es sich um 63m, 71m und ein Olefin. Soweit dessen Signale interpretierbar sind, scheint 72m vorzuliegen:



Ob 71m direktes Hydrierungsprodukt ist, oder nur aus 72m entsteht, kann nicht entschieden werden. Vermutlich werden beide Reaktionswege beschriftet.

- b) Die zweite Fraktion besteht aus einem Gemisch von mindestens zwei Komponenten. Die Abwesenheit von Oxiran- und Aziridin-Signalen und das Auftreten zweier breiter NH -Dubletts (im Verhältnis 1:3) und von aliphatischen Signalen belegt, daß es sich um zwei der vier möglichen Trisubstitutionsprodukte handeln muß:



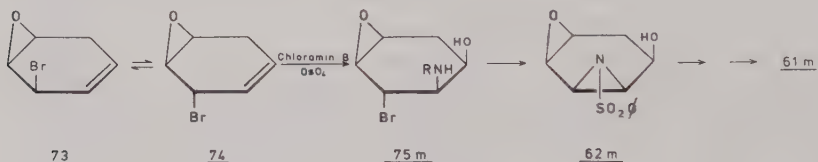
Wie die Produktvielfalt zeigt, ist selektive Oxiransubstitution unter diesen Bedingungen nicht möglich, da

1. die Aziridinöffnung vergleichbar rasch erfolgt und
2. auf der ersten Reaktionsstufe die Weiterhydrierung nicht verhindert werden kann.

Ob andere Katalysatoren und Lösungsmittel ein besseres Ergebnis erbringen, wurde nicht mehr untersucht.

Kap. 7 Synthese des cis-Oxa-aza-bis- σ -homobenzols 61m

Wie die Ergebnisse aus Kap. 6 zeigen, ist die Darstellung von 62m als Vorstufe für 61m mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden - in 44m läßt sich die selektive Oxiran $\rightarrow$ Alkohol - Umwandlung nicht vollziehen, und in 52m ist die Bromidsubstitution von Folge- und/oder Nebenreaktionen begleitet. Um nicht nachträglich einen Substituenten zu entfernen, der in den Vorstufen 48 bzw. 51m schon eingebaut ist, wurde untersucht, ob die Hydroxiaminierung mit den Monobromiden 73/74 zur Synthese von 62m herangezogen werden kann:



Diese Stufe barg jedoch mehrere Risiken in sich:

1. Das Ausgangsmaterial kann nicht isomerenrein eingesetzt werden, da die Monobromide 73/74 rasch äquilibrieren und präparativ kaum trennbar sind ⁽⁸⁷⁾.
2. Im Gegensatz zu 48 gibt es von 73 und 74 nicht nur je zwei Stereoisomere, sondern zusätzlich auch noch zwei regioisomere cis-Hydroxiaminierungsprodukte, insgesamt also acht mögliche Verbindungen.
3. Ungleichmäßig substituierte Olefine bilden bevorzugt den Aminoalkohol mit der voluminöseren N-Sulfonylgruppe am weniger substituierten C-Atom ^(230,*):



^{*)} Neueste Literatur zur Regioselektivität der SHARPLESS-Reaktion: G. Schulte, W. Meyer, A. Starkloff und I. Dyong, Chem. Ber. 114, 1809 (1981) und H. Friege, H. Friege und I. Dyong, Chem. Ber. 114, 1822 (1981)

In Anbetracht der potentiellen Produktvielfalt war eine selektive Bildung von 75m von vornherein unwahrscheinlich. Wie Äquilibrierungsversuche von R. KELLER ⁸⁷⁾ mit 73/74 zeigen, ist im unpolaren CCl_4 74 weit bevorzugt (73:74 = 1:9), in polaren Lösungsmitteln das Verhältnis jedoch zunehmend zugunsten von 73 verschoben. Daher wurde die Reaktion nicht in t-Butanol sondern unter Phasentransferbedingungen mit Triethylbenzylammoniumchlorid (TEBA) als Katalysator in Chloroform/Wasser durchgeführt ²³¹⁾. Nach schwach basischer Aufarbeitung (1% NaOH/ges. NaCl-Lsg.) ließ sich dann nach Dünnschichtchromatographie der Alkohol 62m in reproduzierbar 2% Ausbeute erhalten. Bevor eine Produktanalyse erstellt wurde, waren die Bemühungen jedoch zuerst auf eine Verbesserung des Ergebnisses gerichtet. Wird anstelle des Zweiphasensystems $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ heterogen in reinem Chloroform gearbeitet, so läßt sich eine Verdreifachung der Ausbeute auf ca. 6% erzielen. Die Verwendung von [18]-Krone-6 anstelle des TEBA erbringt jedoch keine signifikanten Vorteile (ca. 7-8%), sodaß wegen der hohen Toxizität und Kosten darauf verzichtet wurde. Da bei heterogenen Reaktionen der Verteilungsgrad der Komponenten von entscheidender Bedeutung ist, sollte auch die Korngröße des Chloramin B Einfluß haben. Mit staubfein gemörsertem Reagens wurden schließlich reproduzierbar 10-12% an 62m erhalten. Unter diesen Bedingungen erfolgte dann eine Produktanalyse. Die präp. Trennung auf Dünnschichtplatten (Chloroform/Aceton 5:1) erbringt neben überschüssigen Bromiden an der Fließmittelfront drei Fraktionen, die im folgenden einzeln besprochen werden ^{*)}:

Kap. 7.1 Isolierung und Charakterisierung der ersten Fraktion

Als Substanz mit kleinstem R_F -Wert wird in ca. 10-12% Ausbeute der Alkohol 62m (Schmp.: 145°C) isoliert. Die Struktur folgt zwingend aus den NMR-Daten: Die Methylengruppe ergibt im ^{13}C -off-resonance-Spektrum ein Triplett bei $\delta = 29.3$ ppm, die Azi-

^{*)} Fußnote siehe S. 80.

ridine und Oxirane jeweils ein Dublett bei $\delta = 36.6, 38.3$ ppm und $\delta = 46.6, 49.9$ ppm.

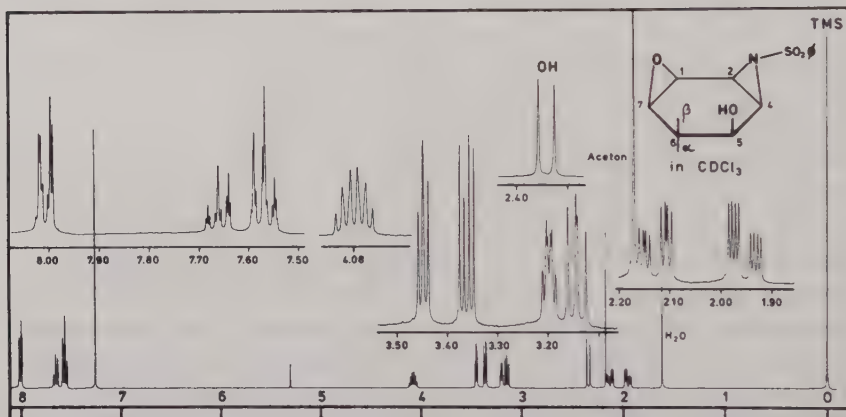


Abb. 33: 360 MHz-NMR-Spektrum von 62m

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.96$ (ddd, A-Teil eines AB-Systems, 6-H_α oder 6-H_β ; $J = 15.5, J = 4.5 - 5.0, J = 2.5$ Hz), 2.13 (ddd, B-Teil eines AB-Systems, 6-H_β oder 6-H_α ; $J = 15.5, J = 4.5, J = 3.0$ Hz), 2.34 (d, OH), 3.14 (dd, 4-H), 3.20 (m, 7-H), 3.36 (dd, 2-H), 3.45 (br. t, 1-H), 4.08 (m, 5-H), 7.56 (m, m-Aromaten), 7.66 (m, p-Aromat), 8.01 (m, o-Aromaten).-

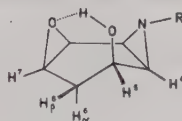
*) Derzeit werden von M. PILLAT weitere Varianten bzw. Verbesserungen in der Reaktionsführung ausgearbeitet ⁶³⁾:

- Längere Reaktionszeit und größerer Überschuß an Chloramin B.
- Veränderung der Katalysator-Konzentration.
- Verwendung von t-Butanol als Solvens.
- Zusatz von Pyridin, das möglicherweise die Ausbildung der Zwischenstufe 56m beschleunigt.
- Extraktion mit Mannit-haltiger NaOH-/NaCl-Lsg., um über den sehr stabilen und gut wasserlöslichen Osmatester die org. Phase von Osmium-Verbindungen zu befreien.

$$\begin{aligned} J_{1,2} &= 3.5, \quad J_{1,7} = 3.0 - 3.5, \quad J_{2,4} = 7.0, \\ J_{4,5} &= 6.0, \quad J_{5,6\alpha} \text{ oder } J_{5,6\beta} = 4.5 - 5.0, \\ J_{5,6\beta} \text{ oder } J_{5,6\alpha} &= 4.5, \quad J_{5,OH} = 11.0 - 11.5, \\ J_{6\alpha,6\beta} &= 15.5, \quad J_{6\alpha,7} \text{ oder } J_{6\beta,7} = 2.5, \\ J_{6\beta,7} \text{ oder } J_{6\alpha,7} &= 3.0 \text{ Hz.} \end{aligned}$$

Im Protonenspektrum erscheint die CH_2 -Gruppe als AB-Muster, wobei jedes Teilspektrum durch die Kopplungen zu 5-H und 7-H zu einem Doppeldublett noch aufgespalten ist. Aufgrund der bekannten Größen von Aziridin- und Oxirankopplungen können in Kombination mit selektiven Entkopplungsexperimenten sämtliche Signale zugeordnet werden. Wie 52m wird

das Molekül durch eine Wasserstoff-Brückenbindung zwischen Hydroxyl-Proton und Oxiran-Sauerstoff ($J_{5,OH} = 11.0 - 11.5 \text{ Hz}$) bevorzugt in einer Konformation gehalten.



Demgemäß ist die Kopplung $J_{4,5} = 6.0 \text{ Hz}$ recht groß (Interplanarwinkel am Molekülmodell zu 20° abgeschätzt) und die Kopplungen $J_{5,6\alpha}$ und $J_{5,6\beta}$ mit $4.5 - 5.0 \text{ Hz}$ nahezu gleich. $J_{1,2} = 3.5 \text{ Hz}$ beweist die cis-Stellung von Epoxid und Aziridin.

Im MS-Spektrum kann ein M^+ -Peak bei $m/e = 267$ nur mit verschwindend geringer Intensität beobachtet werden, jedoch erscheint das Fragment $\text{M}^+ - \text{SO}_2$ bei $m/e = 126$ mit hoher Intensität (63.4%).

Die Acetylierung der sterisch abgeschirmten Alkoholfunktion zu 76m gelingt mit Acetanhydrid und p-Dimethylaminopyridin (DMAP) als Katalysator ²⁴⁸⁾ zu 90% Ausbeute, aus Ethanol farblose Kristalle vom Schmp. 115°C . Die deutlich veränderten Kopplungsparameter ($J_{4,5} = 2.5$, $J_{5,6\beta} = 10.5$, $J_{5,6\alpha} = 6.5 \text{ Hz}$) und eine zusätzliche W-Kopplung $J_{4,6\alpha} \approx 0.5 \text{ Hz}$ weisen auf die veränderte Konformation mit quasi-equatorialer Stellung der O-Acetat-Gruppe.

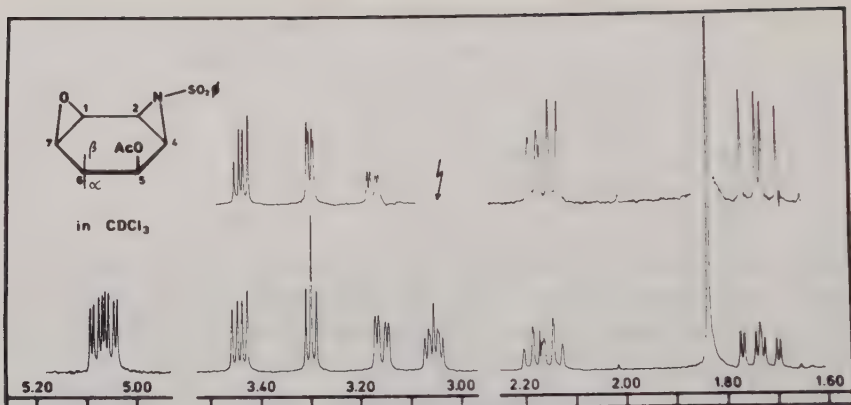


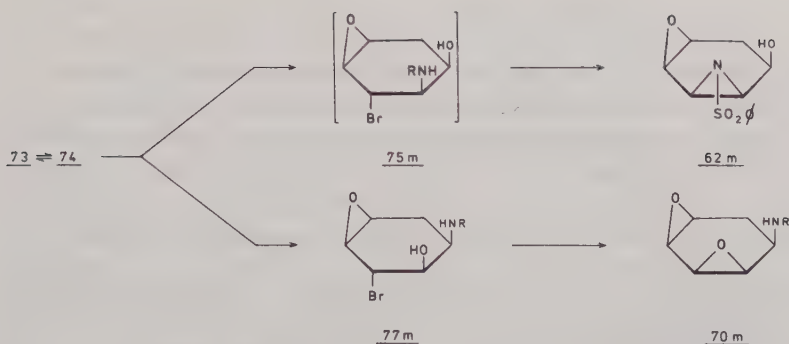
Abb. 34: 360 MHz-NMR-Spektrum von 76m

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.74$ (m, 6-H_β), 1.84 (s, CH_3), 2.16 (m, 6-H_α), 3.05 (m, 7-H), 3.16 (br. dd, 4-H), 3.30 (t, 1-H), 3.44 (dd, 2-H), 5.06 (ddd, 5-H), 7.56 (m, m-Aromaten), 7.66 (m, p-Aromat), 8.00 (m, o-Aromaten). -
 $J_{1,2} = 3.5 - 4.0$, $J_{1,7} = 3.5 - 4.0$, $J_{2,4} = 7.0 - 7.5$,
 $J_{4,5} = 2.5$, $J_{4,6\alpha} \approx 0.5$, $J_{5,6\alpha} = 6.5$,
 $J_{5,6\beta} = 10.5$, $J_{6\alpha,6\beta} = 14.5$, $J_{6\alpha,7} = 6 - 7$,
 $J_{6\beta,7} = 2.5$ Hz.

Die Carbonylschwingung $\tilde{\nu} = 1743 \text{ cm}^{-1}$ und die ^{13}C -Absorptionen bei $\delta = 20.7$ (CH_3) und $\delta = 170.3$ (C=O) sichern zusätzlich 76m ab. Im MS-Spektrum liefert das Acyl-Kation $\text{CH}_3\text{-C=O}^+$ bei $m/e = 43$ den base-peak, durch Abspaltung von Keten und $\text{SO}_2\text{-Ø}$ aus M^+ wird das Signal bei $m/e = 126$ (94.4%) hervorgerufen.

Kap. 7.2 Isolierung und Charakterisierung der zweiten Fraktion

Die Umsetzung von 73/74 mit OsO_4 /Chloramin B liefert nach bisherigen Erkenntnissen lediglich zwei der acht möglichen Aminoalkohole:



Während 75m unter den basischen Aufarbeitungsbedingungen quantitativ zu 62m cyclisiert, kann das regioisomere 77m jedoch - aufgrund der verminderten Acidität des Hydroxylprotons? - isoliert werden. Die zweite Fraktion besteht laut ¹H-NMR-Hochfeldanalyse aus einem Gemisch von 77m und seinem Cyclisierungsprodukt, dem Aminodioxid 70m (vgl. Kap. 6.4, S. 75). Die Ausbeute an 77m + 70m hängt in hohem Maße von den Aufarbeitungsbedingungen ab. Durch mehrfaches Ausschütteln der Chloroformphase mit viel 1% NaOH-/ges. NaCl-Lsg. werden 77m und 70m durch Salzbildung und/oder Hydrolyse nahezu vollständig in die wässr. Phase extrahiert, sodaß bei der Chromatographie im wesentlichen nur 62m übrig bleibt. Wird hingegen nur zweimal mit dem gleichen Volumen an Natronlauge ausgeschüttelt, so verbleiben 77m und 70m zum größten Teil in der organischen Phase und können dann chromatographisch von 62m abgetrennt werden.

Die isolierte Ausbeute an Gemisch beträgt bis zu 15% und die rel. Zusammensetzung schwankt von Ansatz zu Ansatz, da bei zeitlich längerem Ausschütteln der Anteil an 70m steigt. Die Trennung der beiden Verbindungen kann durch PSC auf Kieselgel mit Essigester/Hexan (2:1) vorgenommen werden, wobei 77m einen geringfügig größeren R_F-Wert besitzt.

Kap. 7.2.1 Aminodioxid 70m

Das Bisepoxid 70m ist laut DC- und $^1\text{H-NMR}$ -Hochfeldvergleich identisch mit dem NaBH_4 -Monoreduktionsprodukt von 44m. Es kristallisiert aus Methanol in farblosen Kristallen vom Schmp. 126°C . IM IR findet sich eine scharfe Bande mit Schulter bei $\tilde{\nu} = 3305$ und 3260 cm^{-1} für die NH-Schwingung und keine OH-Bande. Die $^1\text{H-NMR}$ -Signale sind leicht konzentrationsabhängig: In verdünnter Lösung (ca. 1 mg pro 0.4 ml CDCl_3 , vgl. Abb.35) sind alle Oxiransignale getrennt und können durch Entkopplungen zugeordnet werden.

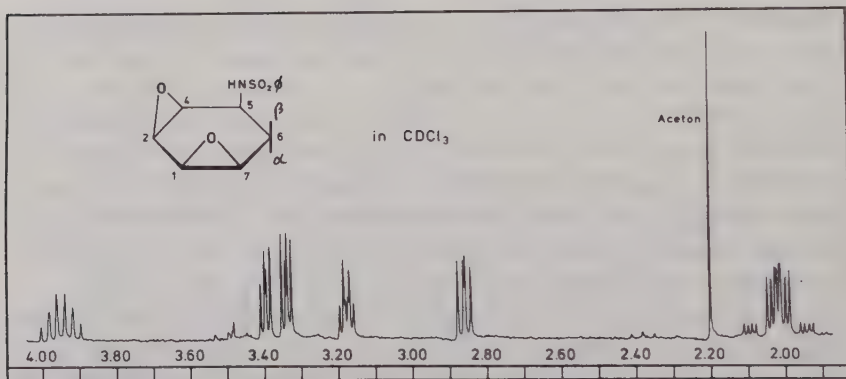


Abb. 35: 250 MHz-NMR-Spektrum von 70m

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.99$ (ddd, A-Teil eines AB-Systems, 6-H_α oder 6-H_β), 2.07 (ddd, B-Teil eines AB-Systems, 6-H_β oder 6-H_α), 2.86 (dd, 4-H), 3.18 (dt, 7-H), 3.34 (dd, 2-H), 3.40 (dd, 1-H), 3.95 (m, 5-H), 5.29 (br. d, NH), $7.54 - 7.75$ (m, m-,p-Aromaten), 8.01 (m, o-Aromaten). -

$J_{1,2} = 2.5 - 3.0$, $J_{1,7} = 3.5 - 4.0$, $J_{2,4} = 3.5 - 4.0$,
 $J_{4,5} = 5.0$, $J_{5,6\alpha} = J_{5,6\beta} = 5.5$, $J_{5,\text{NH}} = 10.5$,
 $J_{6\alpha,7} = J_{6\beta,7} = 2.5 - 3.0$, $J_{6\alpha,6\beta} = 15.5\text{ Hz}$.

Die Kopplungen $J_{1,7}$ und $J_{2,4}$ sind gleich (3.5-4.0 Hz), die cis-Anordnung der Oxirane folgt aus $J_{1,2} = 2.5-3.0$ Hz. Die Kopplung $J_{4,5} = 5.0$ Hz verringert sich mit höherer Konzentration auf $J_{4,5} = 4.0$ Hz, da vermutlich die intermolekulare H-Brückenbindung eine mehr equatoriale Position des C-5-Substituenten bewirkt.

Kap. 7.2.2 Aminoalkohol 77m

77m ließ sich trotz intensiver Bemühungen mit vielen Lösungsmitteln nicht zur Kristallisation bringen und ähnelt darin 51a/m. Die Charakterisierung mußte daher als farbloses Öl erfolgen *). Im IR finden sich eine breite OH- ($\tilde{\nu} = 3490 \text{ cm}^{-1}$) und NH-Absorption ($\tilde{\nu} = 3280 \text{ cm}^{-1}$).

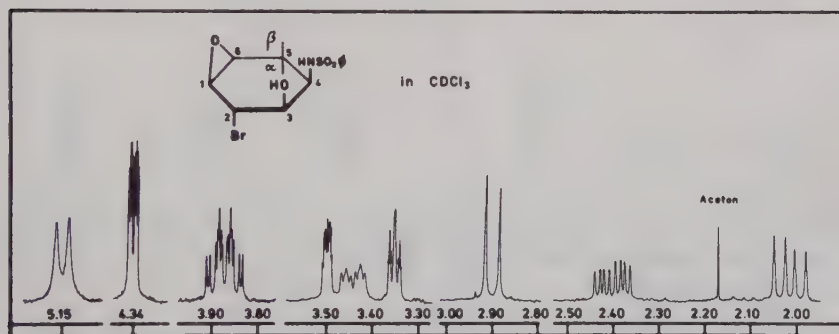


Abb. 36: 360 MHz-NMR-Spektrum von 77m

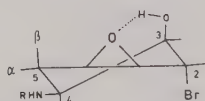
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.02$ (tdd, 5-H_β), 2.40 (dddd, 5-H_α), 2.90 (d, OH), 3.35 (m, 6-H), 3.44 (br. td, 3-H), 3.50 (m, 1-H), 3.87 (m, 4-H), 4.34 (ddd, 2-H), 5.15 (br. d, NH), 7.53 (m, m-Aromaten), 7.59 (m, p-Aromat), 7.89 (m, o-Aromaten).-

*) Inzwischen ist von M. PILLAT im Rahmen seiner Diplomarbeit ⁶³⁾ das kristalline Acetat 78m (Schmp. 134°C) als Derivat hergestellt worden. Die spektroskopischen Daten sind im Exp. Teil auf S. 245 angeführt.

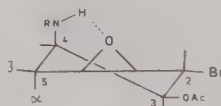
$$\begin{aligned}
 J_{1,2} &= 1.5, & J_{1,3} &= 0.5 - 1.0, & J_{1,5\beta} &= 0.5 - 1.0, \\
 J_{1,6} &= 3.5 - 4.0, & J_{2,3} &= 4.0 - 4.5, & J_{2,6} &= 0.5 - 1.0, \\
 J_{3,4} &\approx 3.0, & J_{3,5\alpha} &= 0.5 - 1.0, & J_{3,OH} &= 11.0, \\
 J_{4,5\alpha} &= 7.0 - 7.5, & J_{4,5\beta} &= 8.5 - 9.0, \\
 J_{4,NH} &= 9.5 - 10.0, & J_{5\alpha,5\beta} &= 16.0, & J_{5\alpha,6} &= 4.0, \\
 J_{5\beta,6} &= 0.5 - 1.0 \text{ Hz.}
 \end{aligned}$$

Aufschlußreich für das konformative Verhalten des Alkohols 77m und seines Acetates 78m sind die Kopplungen $J_{2,3}$, $J_{4,5\alpha}$ und $J_{4,5\beta}$:

$J_{i,j}$	2,3	4,5 α	4,5 β	3,OH
Alkohol <u>77m</u>	4.0 - 4.5	7.0 - 7.5	8.5 - 9.0	11.0 Hz
Acetat <u>78m</u>	9.0	3.0 oder 5.0	5.0 oder 3.0	- Hz



77m



78 m

Auch hier wieder weitgehende Fixierung einer Konformation durch H-Brückenbindung.

Kap. 7.3 Isolierung und Charakterisierung der dritten Fraktion

Bei der dünn-schicht-chromatographischen Aufarbeitung finden sich oberhalb der 2. Fraktion eine intensivere und je nach Reaktionsansatz variierend noch 1 bis 2 schwächere Zonen, die nicht immer vollständig voneinander getrennt sind. Sie wurden nicht näher untersucht und charakterisiert, können jedoch mit-isoliert werden, da aus dem Gemisch mit Methanol nahezu quantitativ die Hauptkomponente, das cis-Allylamin 79m, durch Kristallisation (Schmp.: 125.5°C) gewonnen werden kann. 79m entsteht aus 74 durch nucleophile Substitution des Bromids durch das N-Chlorsulfonamid-Anion ¹⁵⁶):



Im Einklang mit der Summenformel $C_{12}H_{13}NO_3S$ findet sich im MS-Spektrum ein Molekülpeak bei $m/e = 251$ (2.9%), das Signal bei $m/e = 110$ (75.3%) kommt durch Abspaltung der Sulfonamidgruppe zustande.

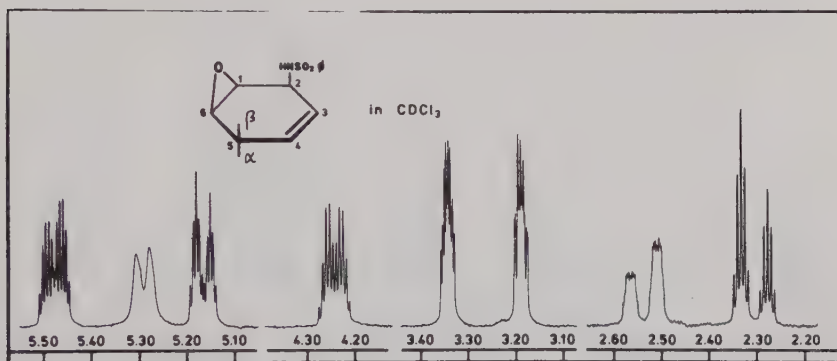


Abb. 37: 360 MHz-NMR-Spektrum von 79m

^1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 2.31$ (quint.d, A-Teil eines AB-Systems, $5-H_\alpha$), 2.53 (md, B-Teil eines AB-Systems, $5-H_\beta$), 3.19 (m, $1-H$), 3.35 (m, $6-H$), 4.25 (sext. d, $2-H$), 5.17 (md, $3-H$), 5.29 (br. d, NH), 5.47 (sext. d, $4-H$), 7.52 (m, m-Aromaten), 7.58 (m, p-Aromat), 7.94 (m, o-Aromaten).-

$J_{1,2} \approx 2.5$, $J_{1,3} = 2.0$, $J_{1,4} = 0.0$, $J_{1,5\alpha} = 0.0$,
 $J_{1,5\beta} = 0.5 - 1.0$, $J_{1,6} = 4.0$, $J_{2,3} \approx J_{2,4} \approx J_{2,5\alpha} \approx$
 $J_{2,5\beta} \approx 2.5$, $J_{2,6} = 0.0$, $J_{2,NH} = 10.0$, $J_{3,4} = 10.5$,
 $J_{3,5\alpha} \approx J_{3,5\beta} \approx 2.5$, $J_{3,6} = 0.0$, $J_{4,5\alpha} \approx 2.5$,
 $J_{4,5\beta} \approx 5.0$, $J_{4,6} \approx 2.5$, $J_{5\alpha,5\beta} = 19.5 - 20.0$,
 $J_{5\alpha,6} \approx 2.5$, $J_{5\beta,6} = 0.5 - 1.0$ Hz.

Aus der Mutterlauge kann durch PSC mit Benzol/Ether (1:2) auch das isomere trans-Allylamin 80m, entstanden aus 73, in geringer Menge gewonnen werden (kleinerer R_F -Wert).



Die Gesamtausbeute an 79m und 80m (Verhältnis ca. 15:1 bis 20:1), die wie bei 77m und 70m von den Extraktionsbedingungen abhängt, kann Werte bis zu 17% erreichen.

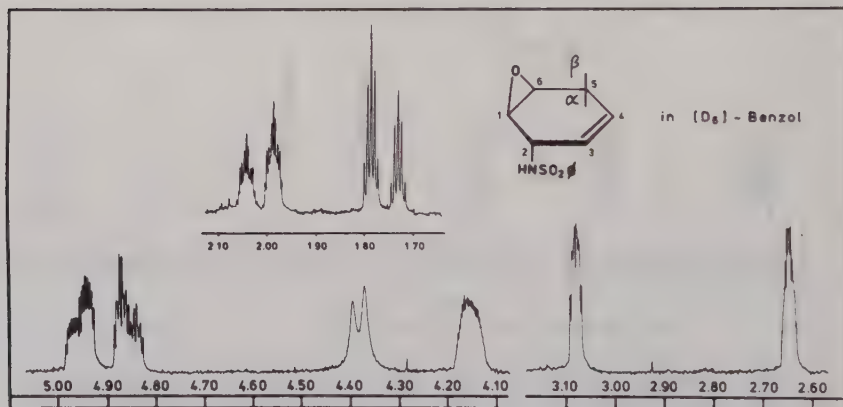


Abb. 38: 360 MHz-NMR-Spektrum von 80m

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.76$ (quint.d, A-Teil eines AB-Systems, 5-H_α), 2.01 (md, B-Teil eines AB-Systems, 5-H_β), 2.65 (m, 6-H), 3.08 (m, 1-H), 4.16 (m, 2-H), 4.38 (br. d, NH), 4.86 (m, 3-H), 4.95 (m, 4-H), $6.86 - 6.95$ (m, m-,p-Aromaten), 7.74 (m, o-Aromaten).-

$$J_{1,2} \approx 2.0, \quad J_{1,3} \approx 2.0, \quad J_{1,5\beta} \approx 1.0, \quad J_{1,6} \approx 4.0,$$

$$J_{2,3} \approx 5.0, \quad J_{2,4} \approx 1.0, \quad J_{2,5\alpha} = 2.5, \quad J_{2,5\beta} = 2.0-3.0,$$

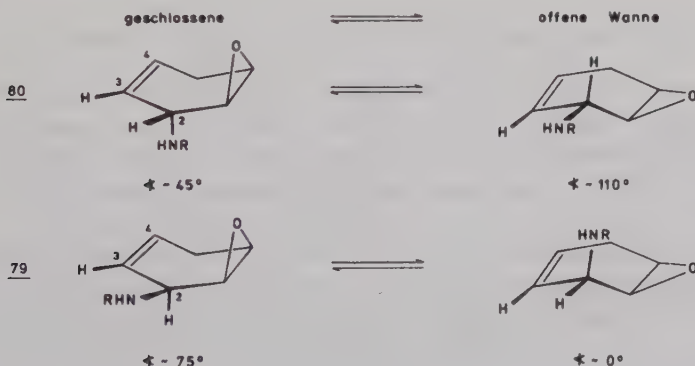
$$\begin{aligned}
 J_{2,6} &\approx 0.5, & J_{2,NH} &= 9.0, & J_{3,4} &= 10.0, & J_{3,5\alpha} &= 2.5, \\
 J_{3,5\beta} &\approx 1.5, & J_{4,5\alpha} &= 2.5, & J_{4,5\beta} &\approx 4.5, \\
 J_{4,6} &= 2.0, & J_{5\alpha,6} &= 2.5, & J_{5\beta,6} &\approx 2.0, \\
 J_{5\alpha,5\beta} &= 19.5 - 20.0 \text{ Hz.}
 \end{aligned}$$

Für die Festlegung der Hauptkomponente als cis-Isomer 79m sind folgende Gründe maßgebend:

1. Die eingesetzte Bromidmischung enthält 74 im Überschuß.
2. Die Untersuchungen von H.-P. BÖHM ²¹⁾ am trans-Dibromid 81 belegen die bevorzugte Substitution des exo-ständigen Bromatoms durch Nucleophile.
3. Die Kopplungsparameter aus dem 360-MHz-Protonenspektrum weisen für 79m und 80m große Ähnlichkeit auf. Signifikante Unterschiede ergeben sich lediglich für die Kopplungen $J_{2,3} = 2.5$ bzw. 5.0 Hz und $J_{2,4} = 2.5$ bzw. 1.0 Hz.



Folgende Wannenkonformationen mit den an Molekülmodellen abgeschätzten Winkeln $\star$ C_2-H_2/C_3-H_3 lassen sich annehmen:



Nach der modifizierten Karplus-Gleichung ²⁴⁹⁾ für die Vinyl-Allyl-Kopplung

$$\begin{aligned}
 {}^3J_{2,3} &\approx 6.6 \cdot \cos^2\psi + 2.6 \cdot \sin^2\psi & (0 \leq \psi \leq 90^\circ) \\
 &11.6 \cdot \cos^2\psi + 2.6 \cdot \sin^2\psi & (90 \leq \psi \leq 180^\circ)
 \end{aligned}$$

lassen sich für die abgeschätzten Winkel ψ die entsprechenden $J_{2,3}$ -Werte errechnen:

	45°	110°	75°	0°
$^3J_{2,3}$ (ber.)	4.60	3.65	2.87	6.60
$^3J_{2,3}$ (exp.)	5.00		2.50	

Demnach ist die gemessene Kopplungskonstante $J_{2,3} = 5.0$ Hz am ehesten mit 80m und $J_{2,3} = 2.5$ Hz mit 79m zu vereinbaren, wobei beide Moleküle die geschlossene Wannenkonformation bevorzugen würden.

4. Aufgrund des größeren Dipolmomentes sind die besseren Kristallisationseigenschaften für das cis-Isomer, also für 79m, zu erwarten. Dies läßt sich experimentell bestätigen. 80m konnte bislang noch nicht kristallin erhalten werden, sodaß die Charakterisierung als Öl erfolgte.
5. Ein letztes Argument für die getroffene Zuordnung liefert die Produktverteilung bei der Epoxidierung und soll im nächsten Kapitel besprochen werden.

Kap. 7.4 Epoxidierung der Allylamine 79m und 80m

Kap. 7.4.1 Umsetzung von 79m mit m-Chlorperbenzoesäure

Die Epoxidierung von 79m mit überschüssiger Persäure ist nach 24 h nahezu beendet. Neben geringer Menge an Ausgangsmaterial lassen sich durch PSC zwei Verbindungen im Verhältnis 4.5:1 trennen *). Die Hauptkomponente 82m (Schmp.: 186-188°C (Zers.)) weist in IR-Spektrum eine scharfe Bande bei $\tilde{\nu} = 3265 \text{ cm}^{-1}$ für die NH-Schwingung auf. Im $^1\text{H-NMR}$ finden sich neben dem breiten NH-Dublett fünf Signale im Verhältnis 1:1:2:2:1, sodaß es sich nur um das symmetrische Aminodioxid 82m handeln kann

*) Durch einen Aufarbeitungsfehler bedingt betrug die Ausbeute nur 22%. Da anzunehmen ist, daß beide Reaktionsprodukte in gleichem Ausmaß in der Ausbeute verringert wurden, sollte sich das relative Verhältnis nur wenig geändert haben.

(vgl. Abb. 39, S. 91). Im ^{13}C -NMR finden sich bei $\delta = 52.3$ und $\delta = 53.9$ ppm zwei Signale für die Epoxide und bei $\delta = 48.8$ ppm mit etwa halber Intensität die Absorption für das NH-Sulfonyl-substituierte C-Atom. Im MS-Spektrum wird ein M^+ -Peak bei $m/e = 267$ mit ca. 3% rel. Intensität gefunden und die Abspaltung der Sulfonylgruppe führt zu dem Signal bei $m/e = 126$ (32.4%).

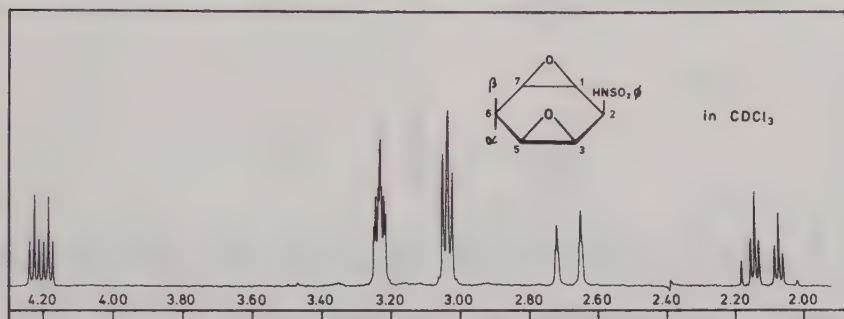


Abb. 39: 250 MHz-NMR-Spektrum von **82m**

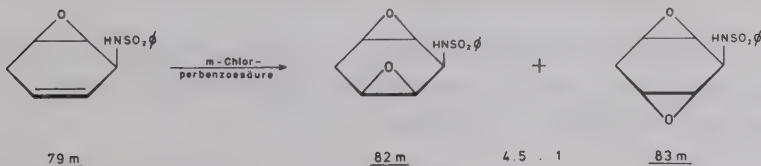
^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.10$ (td, 6-H_α), 2.67 (br. d, 6-H_β), 3.03 (t, $1\text{-,}3\text{-H}$), 3.23 (m, $5\text{-,}7\text{-H}$), 4.21 (td, 2-H), 5.57 (br. d, NH), 7.52 (m, m-Aromaten), 7.58 (m, p-Aromat), 7.97 (m, o-Aromaten).-

$$J_{1,2} = J_{2,3} = 3.3, \quad J_{1,7} = J_{3,5} \approx 3.5, \quad J_{2,\text{NH}} = 10.0,$$

$$J_{5,6\alpha} = J_{6\alpha,7} = 3.0, \quad J_{5,6\beta} = J_{6\beta,7} = 0.5 - 1.0,$$

$$J_{6\alpha,6\beta} = 17.5 \text{ Hz.}$$

Bei dem zweiten Epoxidierungsprodukt (Schmp.: 111°C) kann es sich demnach nur um das trans-Isomer **83m** handeln.



Im ^1H - und ^{13}C -NMR finden sich je 4 Oxiransignale, die eindeutig die unsymmetrische Struktur belegen.

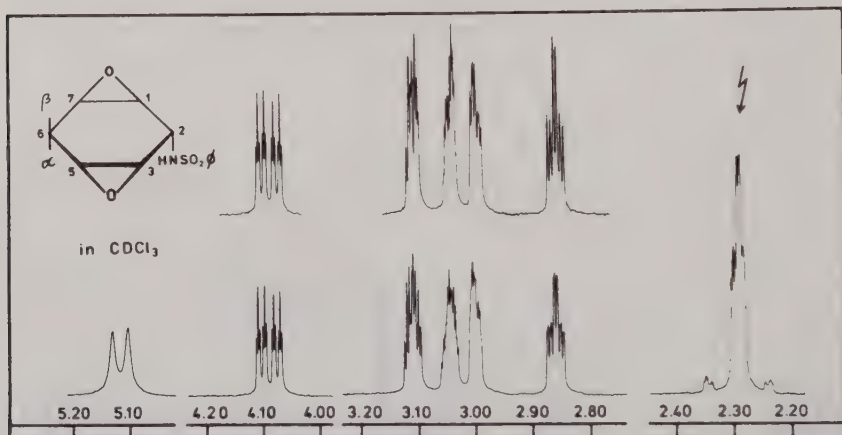


Abb. 40: 360 MHz-NMR-Spektrum von 83m

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.28$ (md, A-Teil eines AB-Systems, 6-H_α oder 6-H_β), 2.30 (md, B-Teil eines AB-Systems, 6-H_β oder 6-H_α), 2.86 (ddt, 3-H), 3.00 (m, 1-H), 3.04 (m, 7-H), 3.11 (m, 5-H), 4.09 (tdd, 2-H), 5.12 (br. d, NH), 7.55 (m, m-Aromaten), 7.61 (m, p-Aromat), 7.97 (m, o-Aromaten).-

$$J_{1,2} = 1.0, \quad J_{1,3} = 2.0, \quad J_{1,6\alpha} \text{ oder } J_{1,6\beta} \approx 0.6,$$

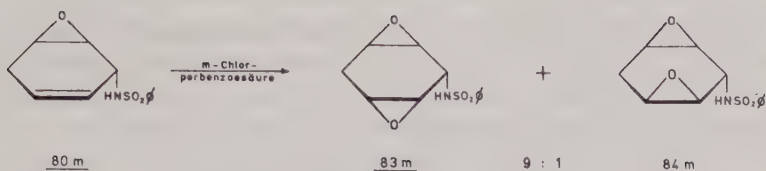
$$J_{1,7} = 3.5 - 4.0, \quad J_{2,3} = 4.0, \quad J_{2,7} = 1.0,$$

$$J_{2,\text{NH}} = 10.0, \quad J_{3,5} \approx 4.0, \quad J_{3,6\alpha} \text{ oder } J_{3,6\beta} \approx 0.6,$$

$$J_{5,7} \approx 1.5, \quad J_{6\alpha,6\beta} > 15 \text{ Hz}.$$

Kap. 7.4.2 Umsetzung von 80m mit m-Chlorperbenzoesäure

Die Epoxidierung des trans-Allylamins 80m liefert mit eindeutiger Bevorzugung des unsymmetrischen 83m ebenfalls beide mögliche Stereoisomere (83m:84m = 9:1).



84m wurde nur zu wenigen mg als Öl erhalten und NMR-spektroskopisch charakterisiert.

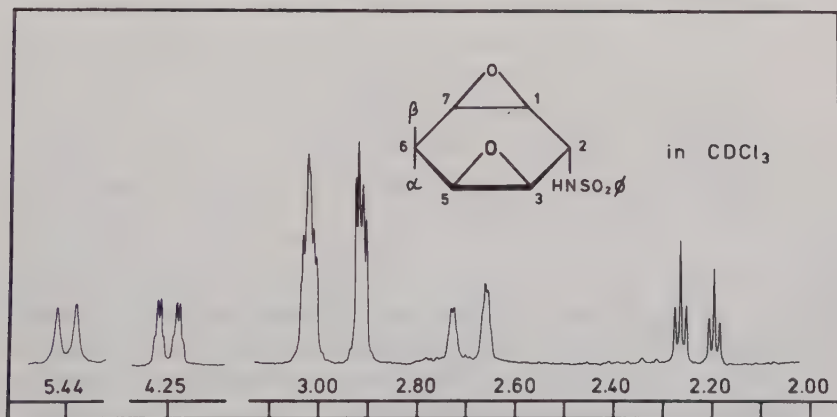


Abb. 41: 250 MHz-NMR-Spektrum von 84m

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.23$ (td, A-Teil eines AB-Systems, 6-H_α), 2.69 (md, B-Teil eines AB-Systems, 6-H_β), 2.91 (dd, $1\text{-}, 3\text{-H}$), 3.02 (m, $5\text{-}, 7\text{-H}$), 4.25 (md, 2-H), 5.44 (br. d, NH), ≈ 7.50 (m, *m*-Aromaten), ≈ 7.57 (m, *p*-Aromat), 7.89 (m, *o*-Aromaten).-

$J_{1,2} = J_{2,3} = 1.5$, $J_{1,7} = J_{3,5} = 3.5$, $J_{2,\text{NH}} = 9.5$,

$J_{5,6\alpha} = J_{6\alpha,7} \approx 2.8$, $J_{6\alpha,6\beta} = 16.5 - 17.0$ Hz.

Vermutlich existiert noch eine kleine Kopplung

$J_{2,5} = J_{2,7}$ und/oder $J_{2,6\beta}$.

Bei der Epoxidierung von Doppelbindungen mit Persäure üben sowohl Oxirane⁵⁴⁾ als auch allylständige Hydroxyl-²⁵⁰⁾, Acetamid-²⁵¹⁾ und Sulfonamid-²⁵²⁾ Gruppen einen syn-dirigierenden Effekt aus. Wie folgender Vergleich zeigt, scheint hierbei dem "aciden Wasserstoff" eine gewisse Bedeutung zuzukommen.



Im Einklang mit den Erwartungen wird bei der Epoxidierung von 79m eine Bevorzugung von 82m gegenüber 83m und bei 80m eine Bevorzugung von 83m gegenüber 84m beobachtet, was im nachhinein noch eine zusätzliche Bestätigung für die stereochemische Zuordnung von 79m und 80m bedeutet.

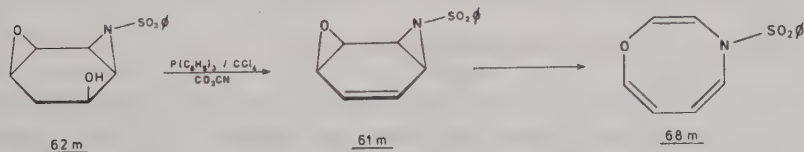
Die Kopplungen zwischen Oxiran-H und 2-H bei cis-Stellung des Substituenten sind in 82m und 83m vergleichbar groß (82m: $J_{1,2} = J_{2,3} = 3.3 \text{ Hz}$; 83m: $J_{2,3} = 4.0 \text{ Hz}$). Entsprechende Aussage trifft für die Kopplungen bei trans-ständigem Rest zu: $J_{1,2} = J_{2,3} = 1.5 \text{ Hz}$ für 84m und $J_{1,2} = 1.0 \text{ Hz}$ für 83m. Mit dem zusätzlichen Argument der nahezu gleich großen Werte $J_{5,6\alpha} = J_{6\alpha,7}$ in 82m und 84m kann man folgern, daß alle drei Verbindungen annähernd die gleiche Konformation als abgeflachte, geschlossene Wanne einnehmen.

70m, 82m, 83m und 84m stellen isomere Aminobisanhydroquercitole dar. Solche Verbindungen sind in der chemischen Literatur (Beilstein, CA) bislang noch nicht beschrieben worden. Durch Substitution mit N-Nucleophilen sollten eine Reihe von Poly-

aminocyclohexan-Derivaten zugänglich sein. Sicherlich wäre es eine lohnenswerte Aufgabe, den präparativen Wert dieser Bisepoxide zu erschließen.

Kap. 7.5 Versuch zur Dehydratisierung von 62m

Die umfangreichen Arbeiten von R. APPEL ²⁵³⁾ zeigen, daß das System Triphenylphosphan/Tetrachlormethan breite präp. Anwendungsmöglichkeiten besitzt. Die Reaktion von sek. Alkoholen mit dem Reagens ist stark lösungsmittelabhängig: Während in überschüssigem CCl_4 hauptsächlich eine Chlorierung der OH-Gruppe erfolgt, findet in Acetonitril häufig eine Dehydratisierung statt ²⁵⁴⁾. Das Verfahren kann jedoch nicht uneingeschränkt angewendet werden, da zuweilen statt des Olefins das Chlorid erhalten wird. An der Verbindung 62m sollte untersucht werden, ob in einem Reaktionsschritt 61m bzw. 68m dargestellt werden kann:



Die Umsetzung mit 1.2 Äquiv. $\text{P}\phi_3$ erfolgte (^1H -NMR-Kontrolle) in CD_3CN unter Zusatz von etwas Triethylamin, um entstehenden Chlorwasserstoff zu binden. Während der gesamten Reaktion (ca. 1 h) ließen sich keinerlei olefinische Signale erkennen, stattdessen veränderte sich das Multiplett von 5-H. Eine Auftrennung der braunen Lösung mittels PSC lieferte vier Fraktionen: Triphenylphosphan, Triphenylphosphanoxid, etwas Ausgangsmaterial und in 65% Ausbeute (umsatzbezogen) eine Verbindung, die einen größeren R_F -Wert besitzt als 62m. Aus den spektroskopischen Daten folgt, daß es sich um das Chlorid 85m (Schmp.: $107\text{--}107.5^\circ\text{C}$) handelt:

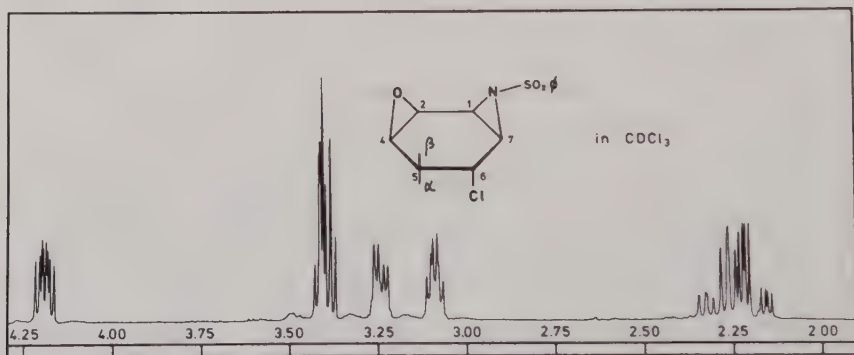
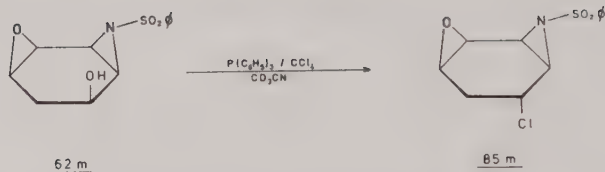


Abb. 42: 250 MHz-NMR-Spektrum von 85m

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.20$ (ddd, A-Teil eines AB-Systems, 5-H_α), 2.28 (br. td, B-Teil eines AB-Systems, 5-H_β), 3.08 (m, 4-H), 3.24 (br. dd, 7-H), 3.39 ("dd", 1-H), 3.41 ("t", 2-H), 4.19 (ddd, 6-H), 7.57 (m, m-Aromaten), 7.67 (m, p-Aromat), 7.97 (m, o-Aromaten).-

$J_{1,2} = 3.5$, $J_{1,7} = 6.5$, $J_{2,4} \approx 4.0$, $J_{4,5\alpha}$ oder
 $J_{4,5\beta} = 3.0$, $J_{4,5\beta}$ oder $J_{4,5\alpha} = 4.5$, $J_{5\alpha,5\beta} = 15.5$,
 $J_{5\alpha,6}$ oder $J_{5\beta,6} = 4.5$, $J_{5\beta,6}$ oder $J_{5\alpha,6} = 5.5$,
 $J_{5\alpha,7}$ oder $J_{5\beta,7} = 0.5 - 1.0$, $J_{6,7} = 3.0$ Hz.

Die elementaranalytischen Daten sind mit der Summenformel $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{ClNO}_3\text{S}$ vereinbar. Obwohl im MS-Spektrum die M^+ -Peaks nicht registriert werden können, sind die Bruchstücke bei

$m/e = 250$ (6.7%) für M^+-Cl und $m/e = 146, 144$ (8.8, 26.9%) für $M^+-SO_2\emptyset$ strukturbestätigend.

Die Stereochemie der Alkohol $\rightarrow$ Chlorid-Umwandlung ist durch Untersuchungen an optisch aktiven Alkoholen aufgeklärt worden. Sie verläuft stereospezifisch unter Inversion ²⁵⁵⁾.

Im Falle von 85m kann die trans-Stereochemie auch aus den Kopplungskonstanten abgeleitet werden. Das Mesylat (95m) und Tosylat (94m) von 62m werden im nächsten Kap. besprochen, doch sollen sie hier für die Diskussion herangezogen werden.

Sollte die Chloridbildung unter Retention verlaufen, so wäre dieselbe Konformation wie für die Ester 76m, 94m und 95m zu erwarten, d.h. quasi-equatoriale Stellung des Substituenten mit folgenden charakteristischen Kopplungskonstanten als Konsequenz:

$J_{5,6\alpha} = 6-6.5$ Hz, $J_{5,6\beta} = 10.5-11.5$ Hz, $J_{6\alpha,7} = 6-7$ Hz und $J_{6\beta,7} = 2.5$ Hz (vgl. Tab. 16).

Stattdessen werden in 85m Kopplungen $J_{5,6\alpha}$ und $J_{5,6\beta}$ gefunden, die erheblich kleiner sind.

Auch eine Axialstellung des Chloridrestes - vergleichbar mit dem Alkohol 62m - kann man ausschließen, da $J_{4,5}$ (85m) = 3.0 Hz zu stark von $J_{4,5}$ (62m) = 6.0 Hz abweicht.

Daher wird - in Analogie zu den Literaturbeispielen - Inversion an C-5 angenommen:



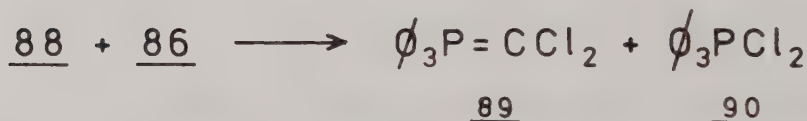
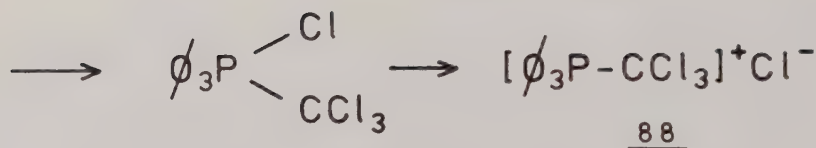
Die abgeschätzten bzw. nach modifizierten Karplus-Gleichungen ²⁵⁶⁾ errechneten J-Werte können mit den exp. Daten jedoch nur dann in Einklang gebracht werden, wenn man ein rasches Gleichgewicht beider Konformationen zugrunde legt.

Die deutlich schlechtere Qualität des Chlorid-Ions als 'leaving-group' im Vergleich zu Sulfonat-Gruppen ²⁵⁸⁾ ließ die Basenbehandlung von 85m als wenig aussichtsreich erscheinen.

$J_{i,j}$	Acetat <u>76m</u>	Tosylat <u>94m</u>	Mesylat <u>95m</u>	Chlorid *) <u>85m</u>	Alkohol <u>62m</u>
1,2	3.5-4.0	4.0	3.5-4.0	3.5	3.5
1,7	3.5-4.0	3.5	3.5-4.0	≈ 4.0	3.0-3.5
2,4	7.0-7.5	7.0	7.0	6.5	7.0
4,5	2.5	2.0	2.5	3.0	6.0
4,6α	≈ 0.5	0.5-1.0	0.5-1.0	0.0 oder 0.5-1.0	0.0
4,6β	0.0	0.0	0.0	0.5-1.0 oder 0.0	0.0
5,6α	6.5	6.0	6.5	4.5 oder 5.5	4.5-5.0
5,6β	10.5	11.5	11.5	5.5 oder 4.5	4.5-5.0
6α,7	6-7	≈ 7.0	≈ 6.5	3.0 oder 4.5	2.5-3.0
6β,7	2.5	2.5	2.5	4.5 oder 3.0	2.5-3.0

Tab. 16 $^1\text{H-NMR}$ -Daten (alle Werte in CDCl_3) der Verbindungen 76m, 94m, 95m, 85m und 62m

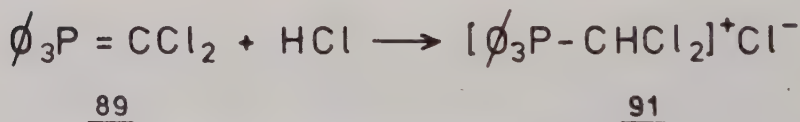
*) Die IUPAC-Nomenklatur erfordert für 85m eine Indizierung, wie sie im Exp. Teil und Abb. 42 zu finden ist. Des besseren Vergleichs wegen wird in Tab. 16 jedoch dieselbe Numerierung wie für 76m, 94m, 95m und 62m angewendet.



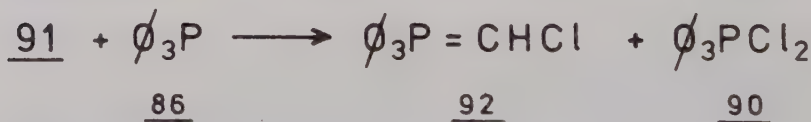
90 wirkt als Chlorierungsmittel:



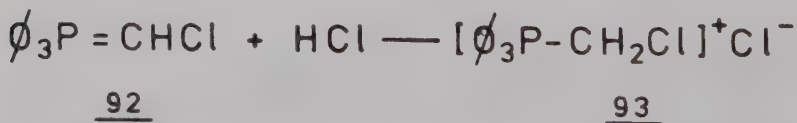
Der freiwerdende Chlorwasserstoff wird durch 89 abgefangen:



Das Dichlormethylphosphonium-Chlorid 91 reagiert mit weiterem Phosphan 86:

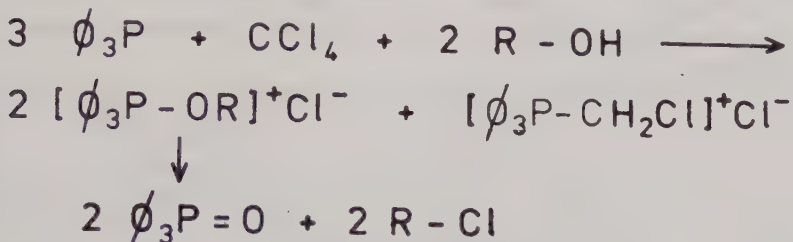


Neu gebildetes HCl aus der Reaktion von 90 mit Alkohol wird an das Ylid 92 angelagert:

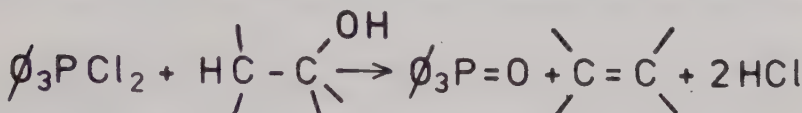


Das Chlormethyltriphenylphosphonium-Chlorid 93 ist stabil und

reagiert nicht weiter. Als Bruttogleichung ergibt sich:



Das als Zwischenprodukt formulierte 88 kann auf unabhängigem Wege dargestellt werden ²⁵⁷⁾ und reagiert mit prim. Alkoholen zu Alkylchloriden und mit sek. Alkoholen dagegen unter HCl-Eliminierung zu Olefinen. Zur Dehydratisierung dürfte aber hauptsächlich 90 beitragen:



Bis jetzt kann noch nicht eindeutig vorhergesagt werden, bei welchen Substraten Chloridbildung und wann Dehydratisierung eintritt. Untersuchungen zu diesem Thema sind von R. APPEL jedoch angekündigt.

Kap. 7.6 Darstellung von cis-Oxa-aza-bis-σ-homobenzol 61m

Da die Umsetzung von 62m mit $\text{P}\phi_3/\text{CCl}_4$ nicht unter Dehydratisierung, sondern unter Chloridbildung verläuft, wurde 61m durch Eliminierung von Sulfonsäure ²⁵⁸⁾ angestrebt.

Die Veresterung der sterisch abgeschirmten OH-Funktion in 62m zu 94m (Schmp.: 178,5-179°C) mit Tosylchlorid verläuft unbefriedigend, sodaß sich die Umsetzung mit Tosylanhydrid empfiehlt. Selbst in reinem Pyridin ist der Verlauf so langsam,

daß dreitägige Reaktionszeiten in Kauf genommen werden müssen, mit Ausbeuten nicht größer als 75%. Die NMR-Daten (vgl. Tab. 16) belegen die Halbsesselkonformation mit quasi-equatorialem Tosylrest.

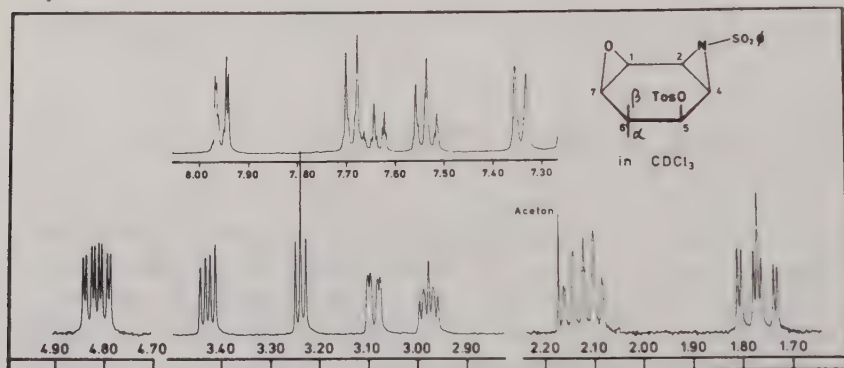


Abb. 43: 360 MHz-NMR-Spektrum von 94m

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.77$ (m, A-Teil eines AB-Systems, 6-H_β), 2.12 (m, B-Teil eines AB-Systems, 6-H_α), 2.47 (s, CH_3), 2.98 (m, 7-H), 3.09 (br. dd, 4-H), 3.24 (t, 1-H), 3.43 (dd, 2-H), 4.81 (ddd, 5-H), 7.34 (m, m-Aromaten, Tosyl), 7.54 (m, m-Aromaten, Benzolsulfonyl), 7.64 (m, p-Aromat), 7.69 (m, o-Aromaten, Tosyl), 7.96 (m, o-Aromaten, Benzolsulfonyl).-

$J_{1,2} = 4.0$, $J_{1,7} = 3.5$, $J_{2,4} = 7.0$, $J_{4,5} = 2.0$,

$J_{4,6\alpha} = 0.5 - 1.0$, $J_{5,6\alpha} = 6.0$, $J_{5,6\beta} = 11.5$,

$J_{6\alpha,6\beta} = 14.5$, $J_{6\alpha,7} \approx 7.0$, $J_{6\beta,7} = 2.5$ Hz.

Das Mesylat 95m (Schmp.: 149°C) wird entsprechend mit Mesylanhydrid erhalten, jedoch in etwas besserer Ausbeute (>80%) bei leicht verkürzter Reaktionsdauer.

Nach erfolglosen Eliminierungsversuchen mit DBN/THF führte schließlich das System K-t-butylat/THF zum Erfolg. Voraussetzung ist allerdings, daß unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet wird, d.h. es empfiehlt sich, das Lösungsmittel vorher über LAH zu destillieren und das Butylat zu sublimieren (10^{-1} Torr, 150°C)!

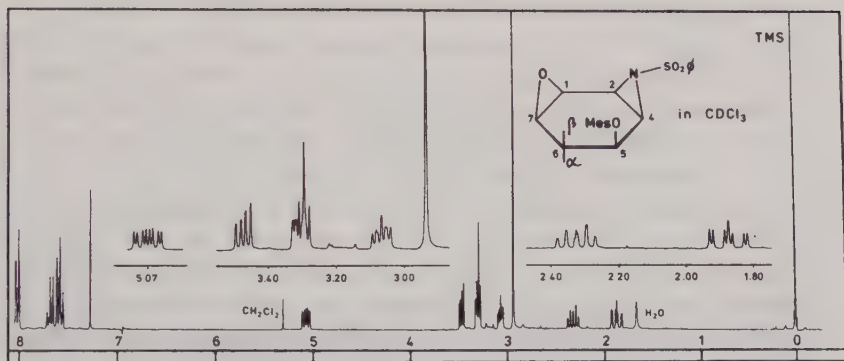
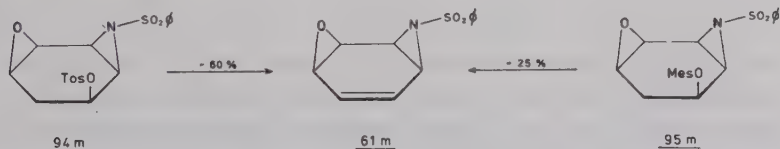


Abb. 44: 250 MHz-NMR-Spektrum von 95m

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.87$ (m, 6-H_β), 2.32 (m, 6-H_α), 2.94 (s, CH_3), 3.06 (m, 7-H), 3.29 (t, 1-H), 3.31 (br. dd, 4-H), 3.47 (dd, 2-H), 5.07 (ddd, 5-H), 7.58 (m, m-Aromaten), 7.68 (m, p-Aromat), 8.02 (m, o-Aromaten). -

$J_{1,2} = 3.5 - 4.0$, $J_{1,7} = 3.5 - 4.0$, $J_{2,4} = 7.0$,
 $J_{4,5} = 2.5$, $J_{4,6\alpha} = 0.5 - 1.0$, $J_{5,6\alpha} = 6.5$,
 $J_{5,6\beta} = 11.5$, $J_{6\alpha,6\beta} = 14.5$, $J_{6\alpha,7} \approx 6.5$, $J_{6\beta,7} = 2.5$ Hz.

Unter gleichen Bedingungen (60-70% Überschuß an Base, 2.5 h bei 20°C) verläuft die Eliminierung von Toluolsulfonsäure mit höherer Ausbeute. Meist wird 61m zu ca. 60% erhalten - ein Einzelergebnis lieferte sogar 72%. Die Ausbeute an 61m aus 95m beträgt nur 20-30%:



Dies ist insofern verwunderlich, als vom kleineren Mesylat die zur Eliminierung notwendige anti-periplanare Anordnung der

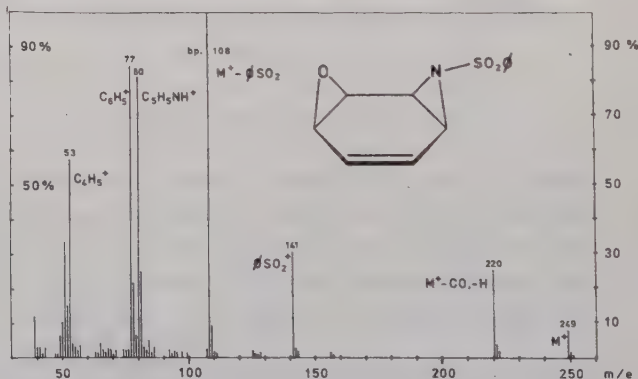
austretenden Gruppen eher erwartet wird.

Obwohl 61m aus 94m in besserer Ausbeute erhalten wird, ist die Reinisolierung zuweilen schwieriger: geringe Mengen an Edukt lassen sich aufgrund der ähnlichen R_F -Werte nicht mehr säulen-chromatographisch, sondern nur durch PSC abtrennen. Der wesentlich kleinere R_F -Wert von 95m hingegen erlaubt eine rasche Abtrennung von 61m auf einer kleinen Kieselgelsäule.

Für eine präp. Darstellung von 61m ist wegen des geringeren Zeitaufwandes 95m somit besser geeignet, für die Darstellung von 68m ist jedoch 94m vorzuziehen, da nach der Thermolyse des Gemisches 68m rasch mit Methylenchlorid abgetrennt werden kann.

Das Bishomobenzol 61m fällt nach Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ in Form farbloser Kristalle vom Schmp. $> 122^\circ\text{C}$ an. Im MS-Spektrum wird mit 8% rel. Intensität der Molekülpeak bei $m/e = 249$ erhalten, der base-peak bei $m/e = 108$ entsteht durch Abspaltung von SO_2 aus M^+ . Bei dem Signal $m/e = 80$ (81.2%) dürfte es sich um ein protoniertes Pyridin handeln.

Abb. 45: 70 eV-
MS-Spektrum von
61m



Im ^1H - und ^{13}C -NMR bestätigt sich wieder die Absorption der allylischen Kerne bei höherem Feld als die Kerne 1 und 2. Zur gleichen Zeit, als diese Synthese von 61m verwirklicht wurde, gelang C. KAISER^{45,61)} auf grundsätzlich anderem Weg der Zugang zu 61a:

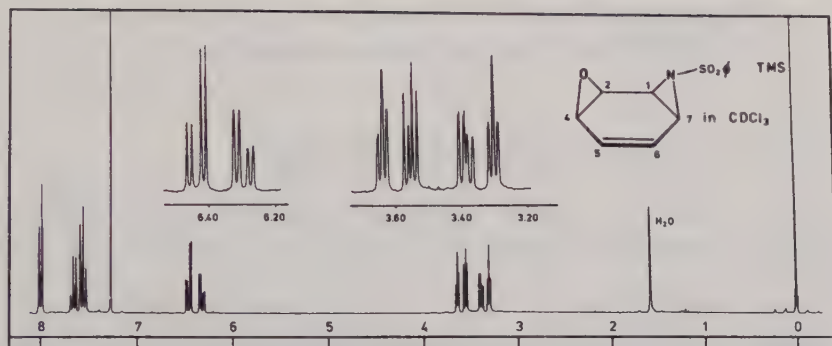
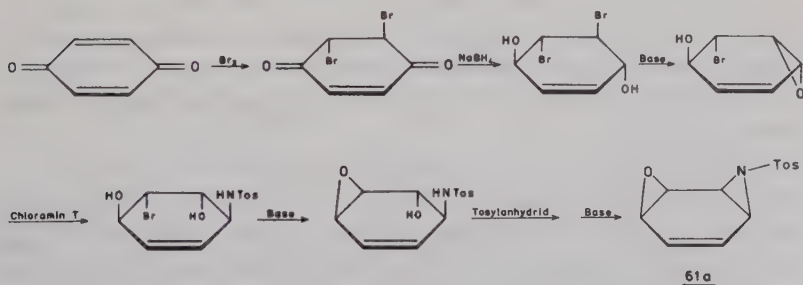


Abb. 46: 250 MHz-NMR-Spektrum von 61m

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.30$ (dt, 4-H), 3.38 (ddd, 7-H), 3.55 (dd, 1-H), 3.63 (dt, 2-H), 6.32 (br. dd, A-Teil eines AB-Systems, 6-H), 6.45 (dd, B-Teil eines AB-Systems, 5-H), 7.55 (m, m-Aromaten), 7.65 (m, p-Aromat), 7.98 (m, o-Aromaten).-

$$J_{1,2} = 3.5, \quad J_{1,7} = 6.5, \quad J_{2,4} = 3.5, \quad J_{2,7} = 0.5 - 1.0, \\ J_{4,5} = 3.5, \quad J_{4,6} = 0.5 - 1.0, \quad J_{5,6} = 10.5, \\ J_{6,7} = 4.0 \text{ Hz.}$$



Beide Synthesewege liefern 61 in vergleichbarer Ausbeute; der Weg über die Hydroxiaminierung beinhaltet jedoch weniger Reaktionsschritte und weniger Arbeits- und Zeitaufwand. Vor allem

in Gramm-Mengen ist die Darstellung von 61 auf dem von C. KAISER entwickelten Weg kaum mehr zu bewältigen.

Kap. 7.7 Thermische Isomerisierung von 61m

Beim Erhitzen von 61m in Lösung (Chloroform/ CCl_4) auf $>70^\circ\text{C}$ findet Isomerisierung zum 4H-1,4-Oxazocin 68m statt:



Bei raschem Arbeiten ist 68m - besonders in gelöstem Zustand - hinreichend stabil, daß es auch ohne Schutzgas gehandhabt werden kann. Zur Reinisolierung und Kristallisation empfiehlt sich jedoch Argon-Atmosphäre, da die farblosen Kristalle (Schmp.: $\sim 60^\circ\text{C}$) rasch verfärben und eine "schmierige Konsistenz" annehmen.

Eine kinetische Auswertung der $\sigma \rightarrow \pi$ -Isomerisierung wurde von C. KAISER an 61a vorgenommen. Vergleichshalber sind in Tab. 17 auch die kinetischen Daten des cis-Ditosyldiimins 39a ³⁷⁾ und des cis-Benzoldioxids 47 ⁴⁴⁾ aufgeführt. Bezüglich der Kinetik von 47 muß angemerkt werden, daß in Lit. ⁴⁴⁾ fehlerhafte Werte angegeben sind ($E_a < \Delta H^\ddagger$!), die in Tab. 17 korrigiert sind.

Der in der Serie 1, 44, 41 und 23 konstatierte additive Beitrag eines jeden Heterodreirings zur freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ ist in der Reihe der Bishomobenzole nicht mehr gegeben. Demnach sind die $\Delta G^\ddagger$ -Werte kaum voneinander abweichend (max. $3.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), die Unterschiede in den $\Delta H^\ddagger$ - bzw. E_a -Werten durch Entropieunterschiede hervorgerufen.

Die negative Aktivierungsentropie bei 39a kann mit einem durch die voluminösen Tosylreste hervorgerufenen sterisch anspruchsvollen Übergangszustand bei der $\sigma \rightarrow \pi$ -Isomerisierung gedeutet werden.

	$T [^{\circ}\text{C}]$	$t_{1/2} [\text{min}]$	$k \cdot 10^4 [\text{s}^{-1}]$	$\Delta G^{\ddagger} [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$ ($\text{Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 <u>39a</u>	53.0	91.6	1.26	104.5 (25.0)
	58.0	53.2	2.17	104.7 (25.0)
	60.25	41.5	2.78	104.7 (25.0)
	65.2	26.2	4.41	105.0 (25.1)
	71.0	13.8	8.37	105.0 (25.1)
$E_a = 97.2 \pm 1.8$ $\Delta H^{\ddagger} = 94.4 \pm 1.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta S^{\ddagger} = -7.4 \pm 1.3 \text{ eU}$ (23.2 $\pm$ 0.4) (22.5 $\pm$ 0.4) $\text{Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$				
 <u>61a</u>	53.0	78.0	1.48	104.1 (24.9)
	60.0	33.2	3.48	104.0 (24.9)
	63.5	20.6	5.62	103.8 (24.8)
	67.0	13.0	8.90	103.6 (24.7)
$E_a = 118.1 \pm 3.1$ $\Delta H^{\ddagger} = 115.2 \pm 3.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta S^{\ddagger} = +8.1 \pm 2.2 \text{ eU}$ (28.2 $\pm$ 0.8) (27.5 $\pm$ 0.8) $\text{Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$				
 <u>47</u>	45.0	569.1	0.20	106.8 (25.5)
	50.0	319.1	0.36	106.9 (25.5)
	60.0	97.5	1.18	107.0 (25.6)
	70.0	25.4	4.54	106.5 (25.4)
$E_a = 112.6 \pm 4.4$ $\Delta H^{\ddagger} = 109.8 \pm 4.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta S^{\ddagger} = +2.2 \pm 3.1 \text{ eU}$ (26.9 $\pm$ 1.0) (26.2 $\pm$ 1.0) $\text{Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$				

Tab. 17 Kinetische Daten der Bishomobenzole 39a, 61a und 47

Diese Beanspruchung ist bei 47 nicht gegeben, sodaß sogar ein leicht positiver $\Delta S^\ddagger$ -Wert resultiert. Nicht verständlich ist jedoch der große positive $\Delta S^\ddagger$ -Wert von 63a.

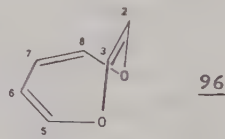
Struktur von 68m:

Mit 96 und 37a stehen zwei Vergleichssysteme zur Verfügung.

a) Konformation von 96:

Die spektroskopischen Daten von 96 sprechen für eine Halbsessel-Konformation mit planarem Butadienteil ^{42,44}). Dies folgt aus den ¹³C-NMR-Daten ²⁵⁹) und den Kopplungskonstanten ⁴⁴):

Durch den induktiven Heteroatom-Einfluß wird die Kopplungskonstante $J_{5,6} = J_{7,8}$ etwas vermindert. Die große Kopplung $J_{6,7}$ weist auf einen nur kleinen Interplanarwinkel $\angle C_6-H_6/C_7-H_7$, da bei einer Verdrehung des Moleküls - trotz vermindertem $J_{5,6} = J_{7,8}$ -Wert - gelten müßte: $J_{6,7} < J_{5,6}$.



	<u>96</u>	<u>37a</u>	<u>68m</u>
2-H	6.00	6.21	6.20
3-H	6.00	6.21	6.21
5-H	6.59	6.35	6.69
6-H	5.12	5.50	5.58
7-H	5.12	5.50	5.15
8-H	6.59	6.35	6.62
Solvens	CCl ₄	CDCl ₃	CDCl ₃
C-2	123.9	109.0	130.1
C-3	123.9	109.0	106.0
C-5	139.3	122.0	122.0
C-6	100.2	116.5	110.8
C-7	100.2	116.5	106.2
C-8	139.3	122.0	140.4
Solvens	CDCl ₃	CDCl ₃	CDCl ₃

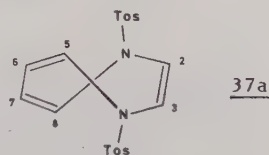
Tab. 18 ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der Verbindungen 96, 37a und 68m

Umgekehrt sind die ^{13}C -Resonanzen von C-6,-7 gegenüber C-2,-3 stark hochfeldverschoben, was auf Bindungsdelokalisierung der freien Elektronenpaare des Sauerstoffs in den Butadienteil erklärt werden kann.

b) Konformation von 37a:

Aufgrund des geringeren Heteroatomeinflusses ist $J_{5,6} = J_{7,8} = 9.3 \text{ Hz}$ etwas größer als in 96.

Der stark verkleinerte Wert $J_{6,7}$ belegt jedoch eindeutig eine erhebliche Verdrillung um die C-6 — C-7-Achse. Zusätzlich kann die Tieffeldverschiebung im ^{13}C -NMR von C-6, -7 ($\delta = 116.5 \text{ ppm}$) im Vergleich zu C-2,-3 ($\delta = 109.0 \text{ ppm}$) nicht mehr mit einem planaren Butadienteil, sondern nur mit einer Twist-Boat-Sessel-Konformation gedeutet werden, bei der Delokalisierung in den Ethylenteil erfolgt (37,58).



c) Konformation von 68m:

Die ^{13}C -Absorption von C-8 in 68m ist nahezu identisch mit der in 45. $\delta(\text{C-2})$ von 68m ist aber um 6.2 ppm gegenüber 96 tieffeldverschoben, da der induktive Einfluß der N-Sulfonylgruppe sich auswirkt. Der ^{13}C -Wert von C-7 ist im Vergleich

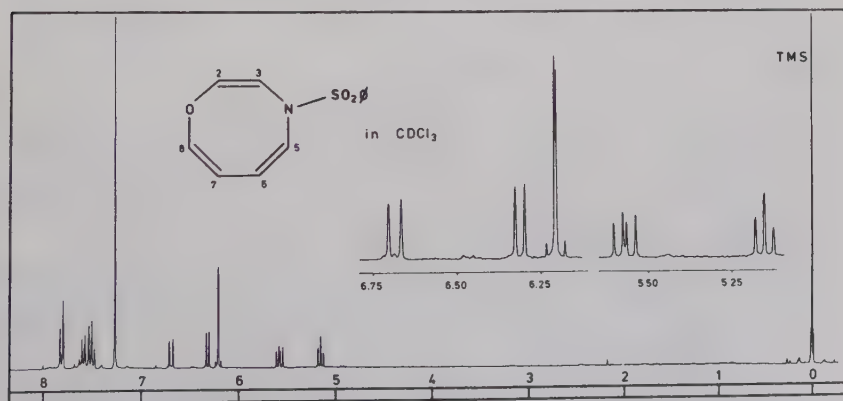


Abb. 47: 250 MHz-NMR-Spektrum von 68m

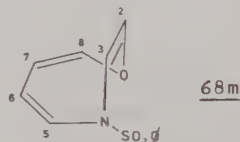
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.15$ (br. t, 7-H), 5.58 (dd, 6-H), 6.20 ("d", A-Teil eines AB-Systems, 2-H), 6.21 ("d", B-Teil eines AB-Systems, 3-H), 6.32 (d, 8-H), 6.69 (d, 5-H), 7.50 (m, m-Aromaten), 7.61 (m, p-Aromat), 7.82 (m, o-Aromaten).-

$$J_{2,3} = 6.0, \quad J_{5,6} = 9.5, \quad J_{5,7} = 0.5 - 1.0,$$

$$J_{6,7} = J_{7,8} = 7.0 \text{ Hz.}$$

zu C-2 stark hochfeldverschoben ($\Delta\delta = 23.9$ ppm), was nur durch Delokalisierung in den Butadienteil gedeutet werden kann.

Ähnliche Betrachtungen lassen sich auf der "Stickstoff-Hälfte" des Moleküls anstellen. $\delta(\text{C-6})$ in 68m ist nahezu identisch mit $\delta(\text{C-2, -3})$ in 37a. Da in 37a der Ladungsausgleich in den Ethylenteil erfolgt, kann bei 68m umge-



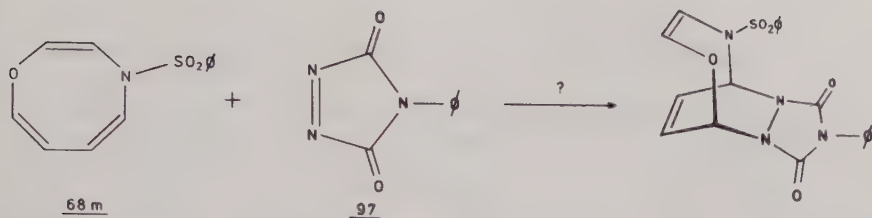
kehrt auf Ladungstransfer in den Butadienteil geschlossen werden. $\delta(\text{C-5})$ in 68m und 37a weisen identische chem. Verschiebungen auf - der Heteroatomeinfluß in α -Stellung ist viel geringer als in β -Position.

Aus den $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten kann also gefolgert werden, daß 68m eine Halbsessel-Konformation ähnlich wie 96 einnimmt. Die verringerte Kopplung $J_{6,7} = 7.0$ Hz dokumentiert jedoch eine partielle Verdrillung der Bindung C-6—C-7. Insgesamt weist 68m mehr Ähnlichkeit zu 96 als zu 37a auf ⁶¹⁾.

Ungeklärt ist bislang noch die Reaktion von 68m mit N-Phenyl-triazolindion 97. Weder von 37a noch von 96 ließen sich Diels-Alder-Addukte isolieren ^{53, 259, *)}. Ein Vorversuch zeigte, daß 97, in Aceton gelöst, rasch entfärbt wird, wenn es zu einer Lösung von 68m zugetropft wird ^{**)}.

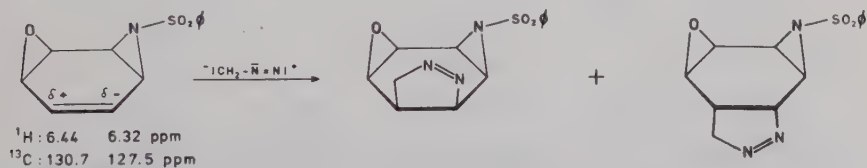
*) Von 37d ⁵³⁾ und 37e ³⁷⁾ lassen sich jedoch Diels-Alder-Addukte mit 97 erhalten.

**) Diesem Problem wird von M. PILLAT in seiner Diplomarbeit nachgegangen ⁶³⁾.



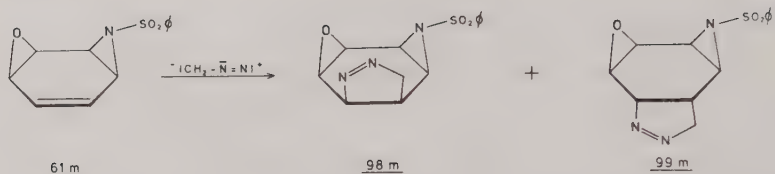
Kap. 7.8 Cyclopropanierung von 61m

Die Addition von Diazomethan an Olefine verläuft als 1,3-dipolare Cycloaddition ²⁶⁰). Sie wird durch e-Donatoren im Dipol und e-Acceptoren im Dipolarophil begünstigt ²⁶¹). Läßt man Diazomethan im Überschuß (15 Äquivv.) bei 5°C auf 61m einwirken, so bilden sich zwei der theoretisch vier möglichen Pyrazoline. Durch die Folgechemie ist gesichert, daß es sich um ein cis- und ein trans-Addukt handeln muß. Eine Entscheidung, welche Regioisomere vorliegen, kann zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht getroffen werden. Erschwert wurde eine ¹H-NMR-Hochfeldanalyse des Gemisches durch Edukt 61m, da dieses durch die etherische Diazomethan-Lsg. teilweise ausgefällt wurde. Aufgrund der elektronischen Verhältnisse - ausgedrückt durch die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten - sollte eine Addition in diesem Sinne erfolgen:



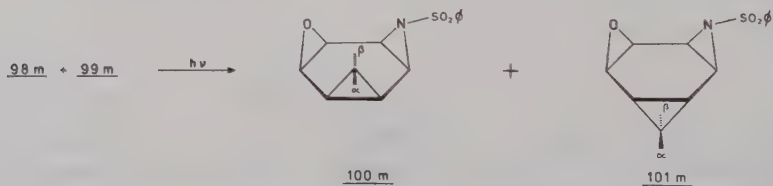
Soweit jedoch ¹H-NMR-Daten und Kopplungskonstanten entnehmbar sind, deuten die spektroskopischen Befunde aber eher auf eine umgekehrte Additionsrichtung ^{*)}:

^{*)} Vgl. Fußnote S. 110.



Bei der Addition von Diazomethan an 45 konnte E. SCHMIDBAUER (50,71) nur das cis-Pyrazolin nachweisen, was er durch den dirigierenden Effekt der Oxiran-Sauerstoffatome erklärte. Die Umsetzung von 39a unter vergleichbaren Bedingungen liefert hingegen cis- und trans-Pyrazolin im Verhältnis 60:40, da, vermutlich auch aus sterischen Gründen, der dirigierende Einfluß der Aziridine nicht mehr so stark ausgeprägt ist. 61m nimmt bezüglich der Stereoselektivität eine Mittelstellung ein, da 98m etwa um den Faktor drei gegenüber 99m bevorzugt ist.

Die Bestrahlung von 98m und 99m im Gemisch mit 61m (Aceton, -20°C , 150 W-Hg-Hochdruckbrenner, 1 h) liefert neben Spuren einer bislang unbekannten Verbindung *) die isomeren Oxa-azahomobenzole 100m und 101m, die mittels PSC (Chloroform/Aceton) getrennt werden können:



Das ^1H -NMR-Spektrum von 100m zeigt für die Methylengruppe zwei Triplets, die jeweils noch zu Dubletts aufgespalten sind.

*) Vermutlich handelt es sich um das N-Sulfonyl-Derivat von o-Aminophenol; dieses kann man sich aus 61m durch C-O- und C-N-Bindungsspaltung entstanden denken. Die Photochemie von 61m wird das Ziel weiterer Untersuchungen sein (63).

Aufgrund der kleineren trans-Kopplung am Cyclopropanring ²⁶²⁾ kann das Signal bei $\delta = 0.44$ ppm dem innenständigen Proton $9-H_\beta$ zugeordnet werden.

Die Gerüstprotonen 1-H und 8-H geben ein AB-System mit weiteren Aufspaltungen. Überzeugend für die all-cis-Anordnung der drei Dreiringe sind die Kopplungen $J_{1,2} = 4.5$ Hz, $J_{4,5} = 4.0$ Hz und $J_{7,8} = 6.0$ Hz.

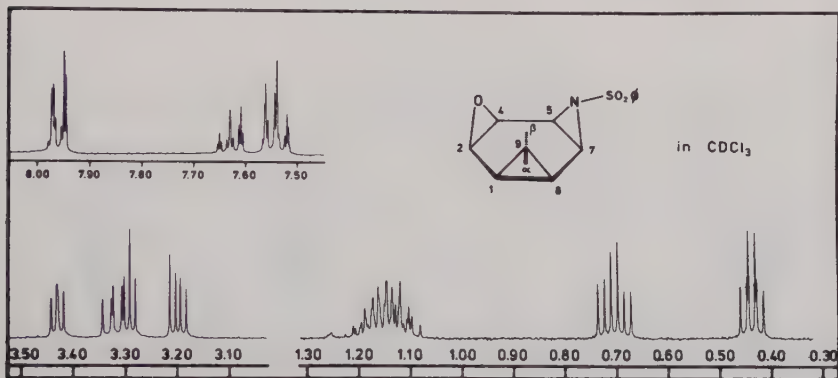


Abb. 48: 360 MHz-NMR-Spektrum von 100m

^1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.44$ (dt, $9-H_\beta$), 0.71 (dt, $9-H_\alpha$), 1.13 (m, $8-H$), 1.18 (m, $1-H$), 3.20 (dd, $5-H$), 3.30 (t, $4-H$), 3.32 (dd, $7-H$), 3.43 (br. t, $2-H$), 7.54 (m, m-Aromaten), 7.62 (m, p-Aromat), 7.96 (m, o-Aromaten).-

$J_{1,2} = 4.5$, $J_{1,8} \approx 8.0$, $J_{1,9\alpha} = 9.0$, $J_{1,9\beta} = 5.5$,

$J_{2,4} = 4.0$, $J_{4,5} = 4.0$, $J_{5,7} = 7.5$, $J_{7,8} = 6.0$,

$J_{8,9\alpha} = 9.0$, $J_{8,9\beta} = 5.5$, $J_{9\alpha,9\beta} = 4.5$,

$J_{1,4} = J_{1,7} = J_{2,8} = J_{5,8} = 0$ Hz.-

Der base-peak bei $m/e = 122$ im MS-Spektrum entsteht durch Abspaltung der Sulfonylgruppe aus dem Molekül. Abspaltung von CO und Wasserstoff aus dem Oxiran führt zu dem Signal bei $m/e = 234$ (7.4%).

Deutlich veränderte Kopplungskonstanten in 101m belegen die trans-Stereochemie des Cyclopropanringes relativ zu Oxiran und Aziridin: $J_{1,2} = 1.5$ Hz, $J_{7,8} = 0.5 - 1.0$ Hz. Ein zusätzlicher Hinweis sind die W-Kopplungen $J_{1,4} \approx J_{5,8} \approx 0.5 - 1.0$ Hz.

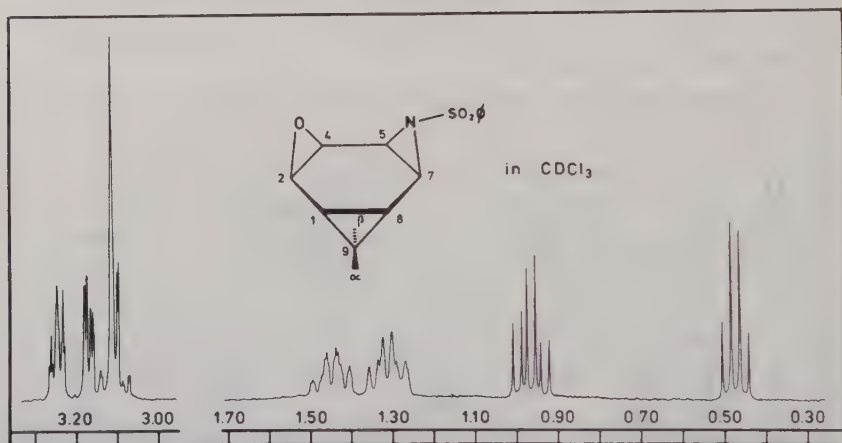


Abb. 49: 250 MHz-NMR-Spektrum von 101m

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.44$ (br. q, 9-H_β), 0.98 (dt, 9-H_α), 1.33 (br. dt, 8-H), 1.46 (m, 1-H), 3.11 (ddd, A-Teil eines AB-Systems, 5-H), 3.14 (br. d, B-Teil eines AB-Systems, 7-H), 3.19 (dd, 2-H), 3.27 (tt, 4-H), 7.56 (m, m-Aromaten), 7.64 (m, p-Aromat), 8.01 (m, o-Aromaten). -

$$J_{1,2} = 1.5, \quad J_{1,4} = 0.5 - 1.0, \quad J_{1,8} \approx 8.5,$$

$$J_{1,9\alpha} = 8.5, \quad J_{1,9\beta} = 5.5, \quad J_{2,4} = 4.0,$$

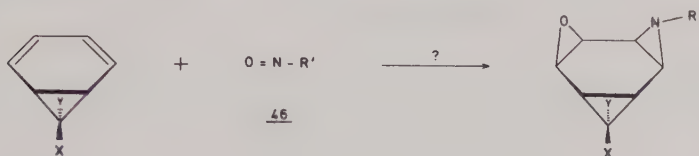
$$J_{4,5} = 3.5 - 4.0, \quad J_{4,7} = 0.5 - 1.0, \quad J_{5,7} = 7.0,$$

$$J_{5,8} \approx J_{7,8} = 0.5 - 1.0, \quad J_{8,9\alpha} = 8.5, \quad J_{8,9\beta} = 5.5,$$

$$J_{9\alpha,9\beta} = 5.0 \text{ Hz.}$$

Mit 100m und 101m stehen zum ersten Mal dreifach gemischte [1.1.1]-Tris- σ -homobenzole zur Verfügung.

Eine alternative Möglichkeit zu höher substituierten Derivaten (C-9) von 101 dürfte ggf. auch die VIEHE-Methode⁹⁹⁾ darstellen:



Kap. 7.9 Thermolyse von 100m ($[\sigma^2_s + \sigma^2_s + \sigma^2_s]$ -Cycloreversion)

Die thermische Isomerisierung von 100m in Chloroform bei Temp. $>100^\circ\text{C}$ liefert quantitativ das 4,7-Dihydro-4-benzol-sulfonyl-1H-1,4-oxazonin 102m:



Auch bei 150°C ist 102m noch stabil, finden u.a. 1,3-H-Verschiebungen nicht statt.

Die $\sigma \rightarrow \pi$ -Isomerisierung wurde bei 135°C in CDCl_3 kinetisch verfolgt. Interessant ist hierbei der Vergleich mit 103a⁵³⁾ und 104⁷¹⁾:

	<u>103a</u>	<u>100m</u>	<u>104</u>
Temperatur [$^\circ\text{C}$]	115	135	140.5
Solvens	CD_3CN	CDCl_3	C_6D_6
$k \cdot 10^4$ [s^{-1}]	6.24	5.54	0.399
$t_{1/2}$ [min]	18.51	20.87	289.17
$\Delta G^\ddagger$ [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]	119.8	126.6	137.4
$\Delta G^\ddagger$ [$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$]	28.6	30.2	32.8

Tab. 19 Kinetische Daten der Verbindungen 103a, 100m und 104

Trotz Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel kann man die Aussage treffen, daß 100m bezüglich der von 103a und 104 abgesteckten Grenzen der Freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ annähernd eine Mittelstellung einnimmt.

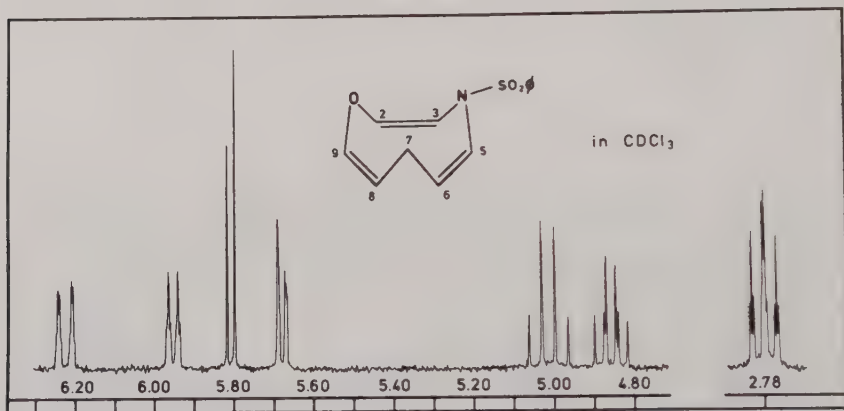


Abb. 50: 250 MHz-NMR-Spektrum von 102m

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.78$ (tdd, 7-,7'-H), 4.86 (dt, 8-H), 5.01 (q, 6-H), 5.68 (br. d, A-Teil eines AB-Systems, 2-H oder 3-H), 5.81 (d, B-Teil eines AB-Systems, 3-H oder 2-H), 5.96 (br. d, 9-H), 6.23 (br. d, 5-H), 7.47 (m, m-Aromaten), 7.56 (m, p-Aromat), 7.79 (m, o-Aromaten). -
 $J_{2,3} = 4.5 - 5.0$, $J_{5,6} = 8.0$, $J_{5,7} = J_{5,7'} = 1.0$,
 $J_{6,7} = J_{6,7'} = 8.0$, $J_{7,8} = J_{7',8} = 7.0$,
 $J_{7,9} = J_{7',9} = 1.0$, $J_{8,9} = 5.5 - 6.0$ Hz.

Oxazonin-Verbindungen sind in der Literatur bislang noch kaum beschrieben: Ein hochsubst. 1,2-Oxazonin-Derivat wird von G. BRÜNTRUP und M. CHRISTL ²⁶³⁾ erwähnt, das 2-Ethoxy-1,3-oxazonin ließ sich photochemisch in geringer Ausbeute von G. SCHRÖDER ²⁶⁴⁾ synthetisieren:



Somit stellt die $\sigma \rightarrow \pi$ -Route 100m $\rightarrow$ 102m den ersten gezielten Syntheseweg zu dem 1,4-Oxa-aza-Neunring-System dar.

Zusammenfassung:

Die Hydroxiaminierung der Monobromide 73/74 mit OsO_4 /Chloramin B liefert in einem Reaktionsschritt in ca. 12% Ausbeute den Alkohol 62m. Daneben wird zu ca. 15% der Aminoalkohol 77m bzw. dessen Cyclisierungsprodukt 70m erhalten. Die Allylamine 79m und 80m entstehen in einer Nebenreaktion durch Substitution der allylständigen Bromatome in 73/74 durch das N-Chlor-sulfonamid-Anion.

Auf konventionelle Weise läßt sich 62m über die Sulfonsäure-ester 94m und 95m in das Bishomobenzol 61m überführen, die Umsetzung mit Triphenylphosphan/Tetrachlormethan liefert hingegen unter Inversion das Chlorid 85m.

Die Struktur von 61m folgt aus seinen spektralen Daten und der $\sigma \rightarrow \pi$ -Isomerisierung zum 4H-1,4-Oxazocin-Derivat 68m. Darüberhinaus läßt sich 61m auch zur Synthese der ersten dreifach gemischten [1.1.1]-Tris- σ -homobenzole 100m und 101m heranziehen. Durch thermische Reaktion wird aus 100m der neue Neunring-Heterocyclus 102m zugänglich.

Kap. 8 Hydroxiaminierung von Cyclohexadien-monoxid 105

In Kap. 5 wird die Hydroxiaminierung des anti-cis-Dibromids 48, in Kap. 7 die des Monobromids 74 beschrieben. Wenngleich auch Aminoalkohole trans-ständig zum Oxiranring nicht vollständig ausgeschlossen werden können, belegen die bisherigen Ergebnisse doch eine eindeutige Bevorzugung der cis-Addition. Um einen sterischen Effekt der Bromatome von einem elektronisch-dirigierenden Effekt des Oxiran-Sauerstoffs besser abgrenzen zu können, wurde die Reaktion von Cyclohexadien-1,4-monoxid 105 mit OsO_4 /Chloramin B untersucht.



Kap. 8.1 Synthese des Aminoalkohols 107m

Die Umsetzung von 105 unter Phasentransfer-Bedingungen liefert nach 20 h Reaktionszeit zu ca. 20% ein kristallines Produkt *) (Schmp.: 148.5°C), das DC-einheitlich ist. Durch mehrere Versuche - auch bei heterogener Reaktionsführung in reinem Chloroform (vgl. Kap. 7) - ist sichergestellt, daß nur ein Aminoalkohol gebildet wird.

Im Einklang mit der Summenformel $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_4\text{S}$ stehen die elementanalytischen Daten und die Signale im MS-Spektrum: Molekülpeak geringer Intensität bei $m/e = 269$ (0.7%) und base-peak bei $m/e = 128$ durch $\text{M}^+ - \text{SO}_2$.

*) Da bei partiellem Umsatz noch erhebliche Mengen an 105 gefunden werden, ist die umsatzbezogene Ausbeute wesentlich größer. Eine ungewöhnlich große Regio- und Stereospezifität bei der Hydroxiaminierung wird bei der Synthese des Glycons von dem cytostatisch wirksamen Antibiotikum Sibiromycin beobachtet: I. Dyong und G. Schulte, Chem. Ber. 114, 1484 (1981)

Im ^{13}C -NMR finden sich zwei Absorptionen für die Methylen-
gruppen bei $\delta = 28.1$ und 30.0 ppm. C-4 und die beiden Oxira-
ne kommen im Bereich von $\delta = 51.6$ bis 52.4 , können jedoch
nicht individuell zugeordnet werden, wohingegen C-3 bei $\delta =$
 67.6 ppm absorbiert.

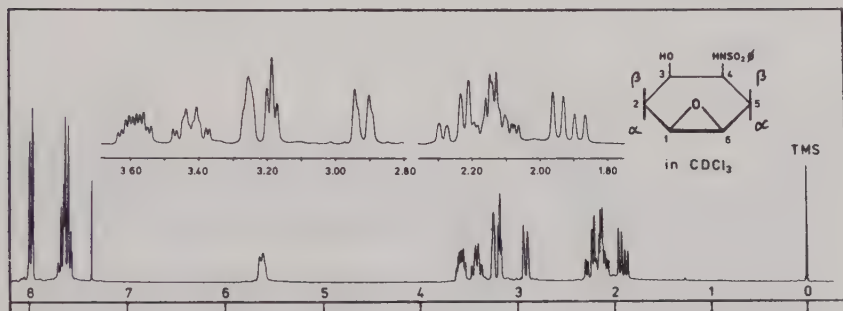


Abb. 51: 250 MHz-NMR-Spektrum von 107m

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.92$ (br. dd, A-Teil eines AB-Systems, 5-H_β), 2.12 (ddd, A-Teil eines AB-Systems, 2-H_α oder 2-H_β , $J = 15.5$, $J = 5.0$, $J = 2.5$ Hz), 2.17 (ddd, B-Teil eines AB-Systems, 5-H_α), 2.25 (br. dd, B-Teil eines AB-Systems, 2-H_β oder 2-H_α , $J = 15.5$, $J = 6.0$, $J \approx 0.5$ Hz), 2.92 (br. d, OH), 3.18 (br. t, 6-H), 3.25 (m, 1-H), 3.42 (m, 4-H), 3.59 (m, 3-H), 5.63 (br. d, NH), 7.60 (m, m-Aromaten), 7.67 (m, p-Aromat), 7.97 (m, o-Aromaten). -

$J_{1,2\alpha}$ oder $J_{1,2\beta} = 2.5$, $J_{1,2\beta}$ oder $J_{1,2\alpha} \approx 0.5$,

$J_{1,6} = 3.5 - 4.0$, $J_{2\alpha,2\beta} = 15.5$, $J_{2\alpha,3}$ oder $J_{2\beta,3}$
 $= 5.0$, $J_{2\beta,3}$ oder $J_{2\alpha,3} = 6.0$, $J_{3,4} = 2.5$,

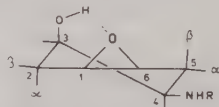
$J_{3,\text{OH}} = 10.0$, $J_{4,5\alpha} = 6.5 - 7.0$, $J_{4,5\beta} = 8.0$,

$J_{4,\text{NH}} = 8.5$, $J_{5\alpha,5\beta} = 16.0$, $J_{5\alpha,6} = 3.5 - 4.0$,

$J_{5\beta,6} \approx 0.5$ Hz. -

Für 107m und gegen 106m spricht die große Kopplungskonstante $J_{3,OH} = 10.0$ Hz, die eine H-Brückenbindung zum Epoxid-Sauerstoff vermuten läßt ²⁴³). In 106m gibt es keine Konformation, die solch eine Wechselwirkung zuläßt. Im Halbsessel nimmt der große Rest an C-4 eine quasi-equatoriale Position ein.

Im Signal bei $\delta = 1.92$ ppm finden sich neben der großen Geminalkopplung $J_{5\alpha,5\beta}$ noch Kopplungen von 8.0 Hz und ≈ 0.5 Hz.



Somit sollte es sich also um $5-H_{\beta}$ handeln mit $J_{4,5\beta} = 8.0$ Hz ($\angle C_4-H_4/C_5-H_{5\beta} = 145-150^\circ$ abgeschätzt) und $J_{5\beta,6} \approx 0.5$ Hz ($\angle C_5-H_{5\beta}/C_6-H_6 = 90-100^\circ$ abgeschätzt). Die zwei Kopplungen im Signal bei $\delta = 2.17$ ppm von $5-H_{\alpha}$ wären vermutlich dann so einzuordnen:

$J_{4,5\alpha} = 6.5-7.0$ Hz ($\angle C_4-H_4/C_5-H_{5\alpha} = 25-30^\circ$) und

$J_{5\alpha,6} = 3.5-4.0$ Hz ($\angle C_5-H_{5\alpha}/C_6-H_6 \approx 40^\circ$).

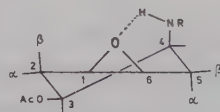
Eine Signalzuordnung der Protonen in 2-Stellung ist nicht möglich, da die am Molekülmodell abgeschätzten Winkel zu ähnlich sind. Die Kopplungen $J_{1,2}$ betragen ≈ 0.5 Hz und 2.5 Hz sowie $J_{2,3} = 5.0$ Hz und 6.0 Hz.

Im Einklang mit der postulierten H-Brückenbindung findet sich im IR-Spektrum keine breite OH-Absorption, sondern es treten zwei scharfe Signale bei $\tilde{\nu} = 3515$ und 3490 cm^{-1} auf.

Die Acetylierung von 107m mit Acetanhydrid unter DMAP-Katalyse erbringt in $>90\%$ das Acetat 108m (Schmp.: 142°C).

Dessen J-Werte sprechen im nachhinein auch für den OH-überbrückten Halbsessel von 107m. In 108m steht die Acetylgruppe quasi-equatorial und die subst. Aminogruppe quasi-axial.

Bei einer Konformation mit $\angle C_5-H_{5\alpha}/C_6-H_6 \approx \angle C_5-H_{5\beta}/C_6-H_6$ ($J_{5\alpha,6} = J_{5\beta,6} = 1.5$ Hz), beträgt der Winkel $\angle C_2-H_{2\alpha}/C_3-H_3$ nur $0-10^\circ$. Im Einklang damit betragen die Kopplungen $J_{2\alpha,3} = 10.5-11.0$ Hz und $J_{2\beta,3} = 7.0 - 7.5$ Hz.



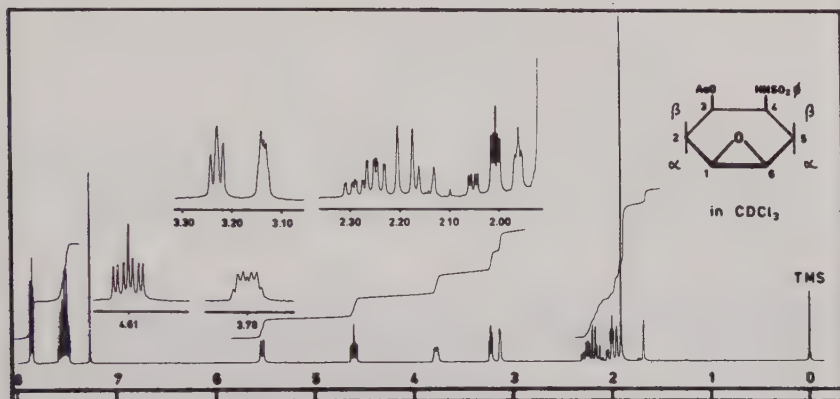


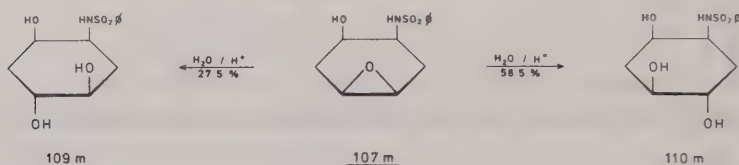
Abb. 52: 360 MHz-NMR-Spektrum von 108m

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.91$ (s, CH_3), 1.95 (md, A-Teil eines AB-Systems, 5-H_α oder 5-H_β), 2.02 (ddd, B-Teil eines AB-Systems, $J = 15.5$, $J = 4.5$, $J = 15$ Hz; 5-H_β oder 5-H_α), 2.17 (br. dd, A-Teil eines AB-Systems, 2-H_β), 2.27 (dddd, B-Teil eines AB-Systems, 2-H_α), 3.14 (m, 6-H), 3.23 (br. t, 1-H), 3.78 (br. m, 4-H), 4.61 (m, 3-H), 5.54 (br. d, NH), 7.50 (m, m-Aromaten), 7.55 (m, p-Aromat), 7.86 (m, o-Aromaten).-

$J_{1,2\alpha} = 5.0 - 5.5$, $J_{1,2\beta} = 0.0 - 0.5$, $J_{1,5\alpha}$ oder $J_{1,5\beta} = 0-1$, $J_{1,6} = 3.5 - 4.0$, $J_{2\alpha,2\beta} = 15.0 - 15.5$, $J_{2\alpha,3} = 10.5 - 11.0$, $J_{2\beta,3} = 7.0 - 7.5$, $J_{2\alpha,4} = 0.5 - 1.0$, $J_{3,4} = 3.0$, $J_{4,5\alpha}$ oder $J_{4,5\beta} = 4.5$, $J_{4,5\beta}$ oder $J_{4,5\alpha} = 3.0$, $J_{4,\text{NH}} = 10.0$, $J_{5\alpha,5\beta} = 15.5$, $J_{5\alpha,6} = J_{5\beta,6} = 1.5$ Hz.

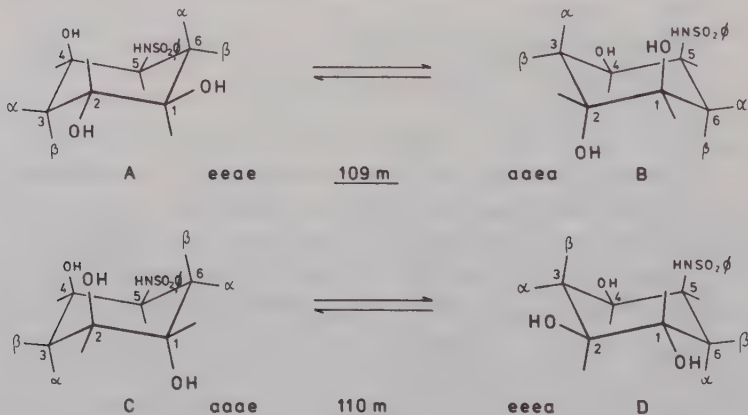
Kap. 8.2 Saure Hydrolyse von 107m

Die Hydrolyse von 107m mit 10 proz. Schwefelsäure bei Rückflußtemperatur liefert die beiden Epoxid-Öffnungsprodukte 109m und 110m im Verhältnis 1:2, die durch PSC mit Aceton/Benzol = 3:1 getrennt werden können. Die Gesamtausbeute von lediglich 86% läßt vermuten, daß chrom. Aufarbeitungsverluste eingetreten sind, da die Triole nur schlecht vom Trägermaterial eluierbar sind.



Struktur von 109m:

Dem Triol mit kleinerem R_F -Wert (Schmp.: 190-190.5°C) wird die (1 α ,2 β ,4 α ,5 α)-Konfiguration 109m zugeordnet. Folgende zwei Sessel-Konformationen sind für 109m und 110m zu diskutieren:



Das Signal bei $\delta = 1.65$ ppm enthält drei annähernd gleichgroße Kopplungen von ≈ 12 Hz, eine geminale Methylen-Kopplung und zwei trans-diaxiale Kopplungen. Da dieses Proton mit 5-H

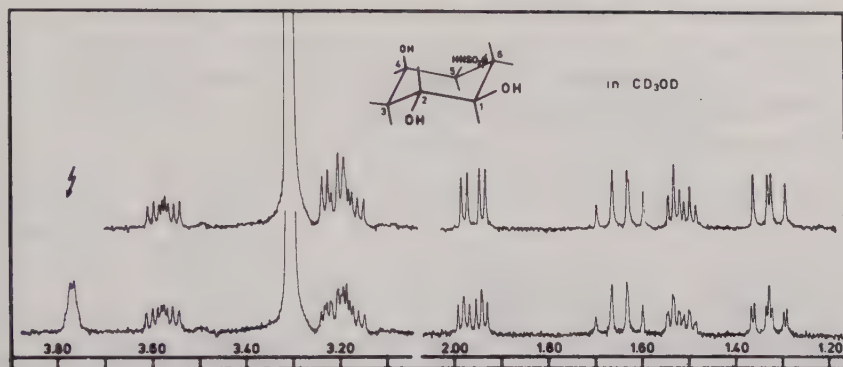


Abb. 53: 360 MHz-NMR-Spektrum von 109m

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): $\delta = 1.33$ (m, 3-H_β), 1.52 (br. td, 6-H_β), 1.65 (br. q, 6-H_α), 1.96 (br. td, 3-H_α), $3.15 - 3.25$ (m, $1\text{-}, 5\text{-H}$ oder $2\text{-}, 5\text{-H}$), 3.58 (br. ddd, 2-H oder 1-H), 3.77 (m, 4-H), 7.56 (m, m-Aromaten), 7.61 (m, p-Aromat), 7.89 (m, o-Aromaten). -

$J_{1,2} = 8.5 - 9.0$, $J_{1,6\alpha} \approx J_{2,3\beta} \approx 11.5 - 12.0$,

$J_{1,6\beta} = 4.0 - 5.0$, $J_{2,3\alpha} = 4.5$, $J_{3\alpha,3\beta} = 13.5 - 14.0$,

$J_{3\alpha,4} = 4.0 - 5.0$, $J_{3\beta,4} = 2.5$, $J_{5,6\alpha} \approx 12$,

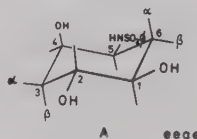
$J_{5,6\beta} \approx 4.5$, $J_{6\alpha,6\beta} \approx 12$ Hz.

koppelt, kann es sich bei dieser Verbindung nur um 109m in der Konformation A mit axialer Hydroxyl-Gruppe an C-4 handeln:

Die Acetylierung der Hydroxifunktion von 109m wurde mit DMAP katalysiert.

Um sicherzugehen, daß vollständiger Umsatz eintritt, wurde das Gemisch

3 d bei 20°C belassen. Das in 84% Ausbeute isolierte Produkt (Schmp.: 162°C) weist jedoch im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum Signale für vier Acetyl-Gruppen auf ($\delta_{\text{C=O}} = 170.2, 170.4, 170.8$ und 171.3 ppm).



Dies bedeutet, daß die Reaktionszeit zu lange gewählt wurde, sodaß auch Derivatisierung der NH-Funktion stattfand. Die Kopplungsparameter von 111m belegen wie für 109m die Konformation A. Bemerkenswert ist die tiefe Lage des Methylenprotons 6-H_α bei $\delta = 3.10$ ppm.

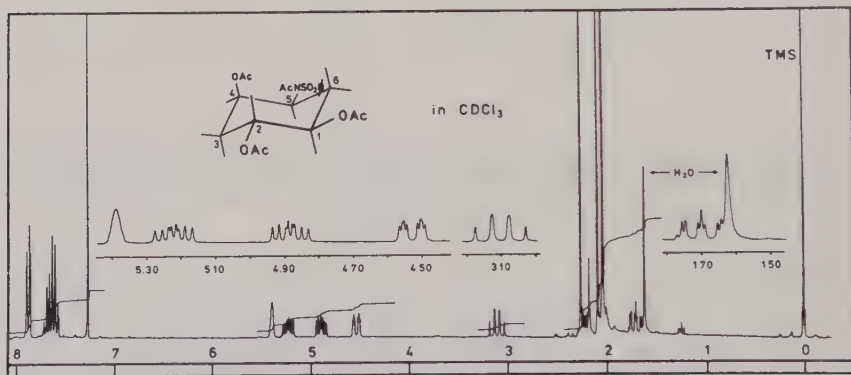


Abb. 54: 250 MHz-NMR-Spektrum von 111m

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.70$ (m, 3-H_β), 2.04 (s, 2 CH₃), 2.09, 2.26 (s, CH₃), 1.96 - 2.31 (m, 3_α-, 6_β-H), 3.10 (br. q, 6-H_α), 4.53 (br. ddd, 5-H), 4.88 (ddd, 1-H), 5.22 (ddd, 2-H), 5.39 (br. m, 4-H), 7.59 (m, m-Aromaten), 7.68 (m, p-Aromat), 7.86 (m, o-Aromaten).-

$$J_{1,2} = 10.0, \quad J_{1,6\alpha} = 11.5, \quad J_{1,6\beta} = 4.5 - 5.0,$$

$$J_{2,3\alpha} = 5.5, \quad J_{2,3\beta} = 11.5, \quad J_{3\alpha,3\beta} = 14.0,$$

$$J_{3\beta,4} = 2.5, \quad J_{4,5} = 2 - 2.5, \quad J_{5,6\alpha} = 13.0,$$

$$J_{5,6\beta} = 3.5, \quad J_{6\alpha,6\beta} \approx 12.0 \text{ Hz}.$$

Struktur von 110m:

Die Kopplungskonstanten des Triols 110m (Schmp.: 132-133°C) zeigen - soweit entnehmbar -, daß ein rasches Gleichgewicht zwischen den Konformationen C und D existiert, wobei abgeschätzt gilt: C:D $\approx$ 3:2.

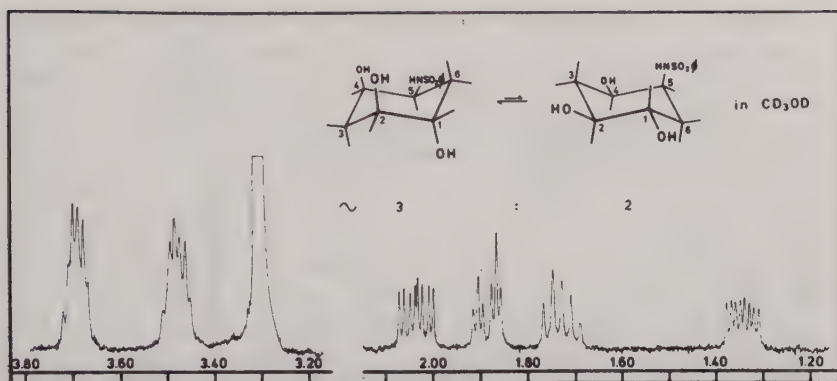


Abb. 55: 360 MHz-NMR-Spektrum von 110m

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): $\delta = 1.34$ (ddd, 6-H_α oder 6-H_β ; $J = 3.5\text{-}4.0$ Hz; $J = 6.5 - 7.0$ Hz; $J = 13.5 - 14.0$ Hz), 1.73 (m, 3-H_β), 1.88 (br. td, 3-H_α), 2.04 (ddd, 6-H_β oder 6-H_α ; $J = 3.5$ Hz; $J = 8.5$ Hz; $J = 13.5 - 14.0$ Hz), 3.48 , 3.69 (br. m, $1\text{-}, 2\text{-}, 4\text{-}, 5\text{-H}$), 7.56 (m, m-Aromaten), 7.61 (m, p-Aromat), 7.90 (m, o-Aromaten).-

$J_{3\alpha, 3\beta} = 13.5 - 14.0$, $J_{6\alpha, 6\beta} = 13.5 - 14.0$,

Gemittelte Kopplungskonstanten:

$J_{2, 3\beta} \approx J_{3\beta, 4} \approx 7$, $J_{2, 3\alpha} \approx J_{3\alpha, 4} \approx 3.5$ Hz.

Die Acetylierung von 110m bei verkürzter Reaktionszeit, ansonsten aber identischen Bedingungen wie bei 109m, liefert in ca. 88% Ausbeute das Triacetat 112m (Schmp.: 181°C). Aus den Kopplungen läßt sich ersehen, daß auch hier nur gemittelte Werte aus a,a- und e,e-Aufspaltungen erhalten werden, somit beide Konformationen C und D sich rasch im Rahmen der NMR-Zeitskala ineinander umwandeln.

Amino- und Diaminocyclohexanpolyole sind wichtige Bestandteile in den sog. Aminoglycosid-Antibiotika. Erwähnt werden sollen hier als Monoamino-Verbindungen 1-Amino-1-desoxi-

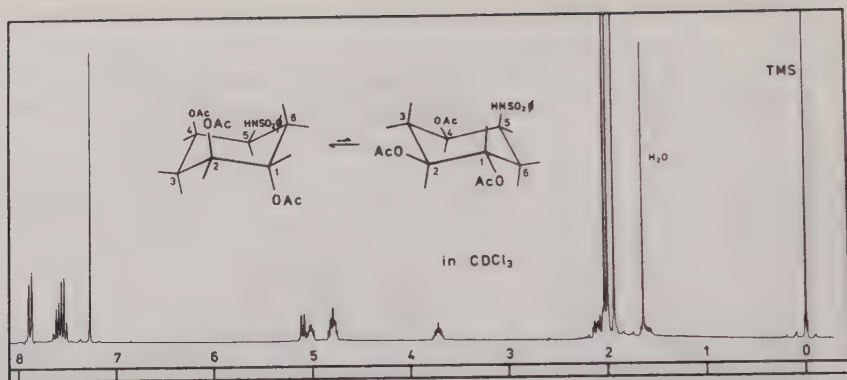


Abb. 56: 250 MHz-NMR-Spektrum von 112m

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.63$ (m, 6-H_α), $1.95 - 2.15$ (m, $3\text{-H}_{\alpha,\beta}$, 6-H_β), 1.94 , 2.00 , 2.03 (s, CH_3), 3.73 (m, 5-H), 4.79 (m, 4-H), 4.80 (m, 2-H), 5.02 (m, 1-H), 5.08 (br. d, NH), 7.53 (m, m-Aromaten), 7.61 (m, p-Aromat), 7.88 (m, o-Aromaten). -

$J_{1,2} = 6.5 - 7.0$, $J_{1,6\alpha} = 7 - 7.5$, $J_{1,6\beta} = 3.5$,

$J_{4,5} = 3.5$, $J_{5,6\alpha} = 3.5$, $J_{5,6\beta} \approx 8$,

$J_{5,\text{NH}} = 7.5 - 8.0$, $J_{6\alpha,6\beta} = 14.0$ Hz.

scyllo-inosit ²⁶⁵) (Bluensomycin) und 2-Amino-2-desoxi-neo-inosit ²⁶⁶) (Hygromycin) und als Diaminocyclit-Bestandteile Streptamin ^{54,87,120}) (Streptomycin), 2-Desoxistreptamin ⁸⁷) (Neomycin A,B,C; Kanamycin; Paromomycin; Gentamycin; Sisomycin) und 5-Desoxistreptamin ¹¹⁹). Im Epinamin ²⁶⁷) liegt sogar ein Tetraaminocyclohexanol als Aglycon vor.

Obwohl für die biologische Aktivität in den meisten Fällen 1,3-Position und cis-Anordnung der Aminofunktion als entscheidend angesehen wird, richten sich viele Synthesebemühungen auf die Darstellung von modifizierten Aminocycliten, um auf chemischem und biochemischem Weg zu abgewandelten, im Wir-

kungsspektrum veränderten Antibiotika-Wirkstoffen, zu gelangen. Unter diesem Aspekt sollten daher auch die Verbindungen 109 und 110 betrachtet werden. Allgemein sind 5-Amino-1,2,4-cyclohexantrirole in der Chem. Lit. noch nicht beschrieben worden.

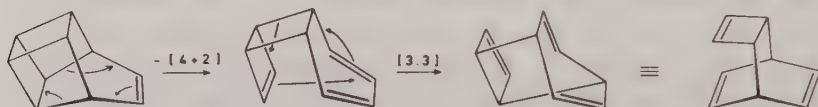
Zusammenfassung:

Die Hydroxiaminierung von 105 liefert einen Epoxiaminoalkohol (> 20%), dem aufgrund spektroskopischer Befunde und in Analogie zu 51 und 75 bzw. 62 die Struktur 107 zukommen dürfte. Die saure Hydrolyse liefert die Aminocyclohexantrirole 109 und 110 im Verhältnis 1:2, die ggf. als Antibiotikabestandteile Verwendung finden könnten.

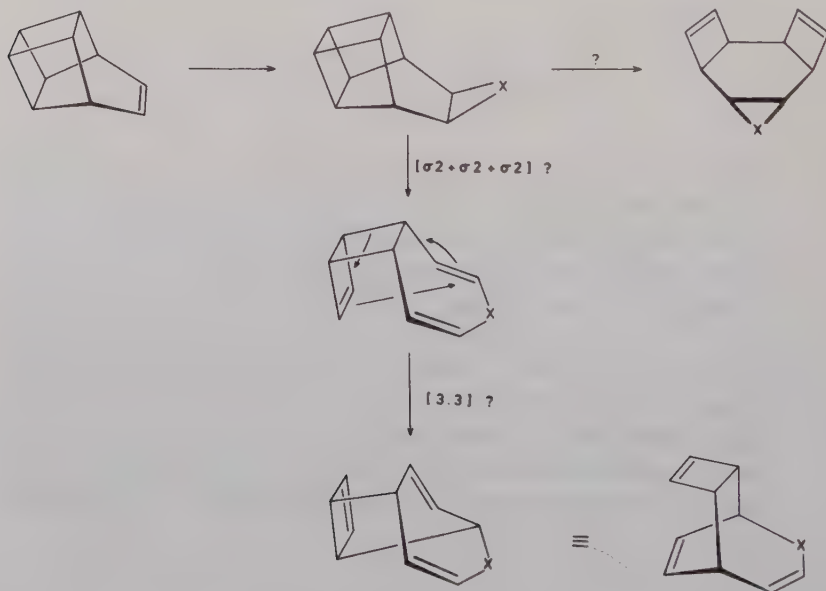
C. Z W E I T E R T E I L

=====

Der $C_{10}H_{10}$ -Kohlenwasserstoff "Basketen" 116 läßt sich als ein zweifach null-überbrücktes [2.2]-Bishomobenzol auffassen. Bei thermischer Aktivierung ($T = 110.1^{\circ}C$, $t_{1/2} = 34.0$ min) findet die Retro-[4+2]-Cycloaddition statt, der sich rasch e. Cope-Umlagerung zum "Nenitzescu"-Kohlenwasserstoff anschließt.



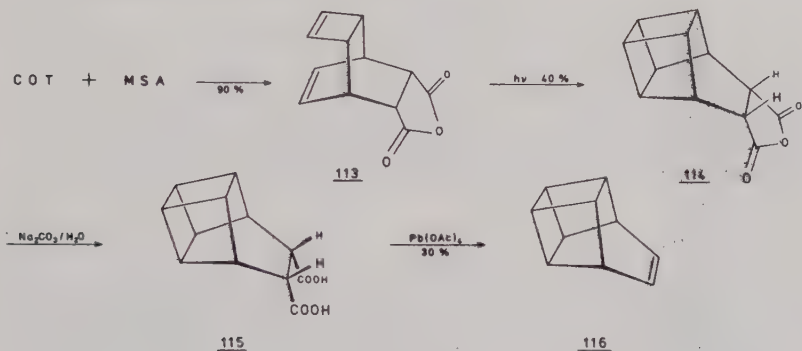
Der zweite Teil dieser Arbeit berichtet über die Synthese von zweifach nullüberbrückten [2.2.1]-Tris- σ -homobenzolen (=Homobasketen-Derivaten), deren thermisches Verhalten sowie die vergeblichen Versuche zur Cyclobutan $\rightarrow$ Dien-Umwandlung mit Übergangsmetallkatalysatoren, um nicht-überbrückte [2.2.1]-Homobenzol-Verbindungen zu erhalten.



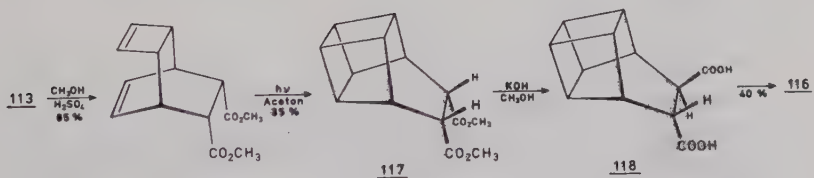
Kap. 1 Synthese und thermisches Verhalten von Homobasketen-Derivaten

"Basketen" wurde 1966 unabhängig von drei Arbeitsgruppen beschrieben:

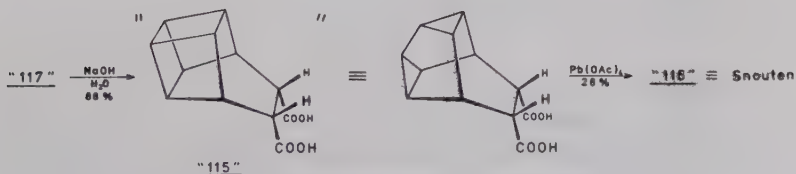
1) S. MASAMUNE (268):



2) W.G. DAUBEN (269):



3) J.-M. LEHN (270):



Bei der Isolierung des Photoproduktes benutzte J.-M. LEHN AgNO_3 -imprägniertes Kieselgel; als Kohlenwasserstoff isolierte er nach $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ -Oxidation also irrtümlich "Snouten". Eine verbesserte Reaktionsführung für die intramolekulare $[2\pi+2\pi]$ -Cycloaddition wird 1971 in "Organic Photochemical Syntheses" ²⁷¹⁾ gegeben, Ausbeute 58-62%.

Als Variante zu der unbefriedigend verlaufenden Olefindarstellung beschreibt S. MASAMUNE ²⁷²⁾ die thermische Zersetzung des trans-Di-tert.-butylperesters (35-50%); die elektrochemische Bisdecarboxylierung der cis-Dicarbonsäure 115 nach R.N. WARRENER ²⁷³⁾ soll Ausbeuten bis 55% erbringen. Sorgfältige Optimierungsversuche der Reaktionsfolge 1) und 2) nach S. MASAMUNE und W.G. DAUBEN erbrachten folgende Ergebnisse:

- a) Das COT-MSA-Addukt 113 läßt sich reproduzierbar nach der Vorschrift von W. REPPE ²⁷⁴⁾ mit >90% darstellen.
- b) Die Ausbeute des photochemischen Reaktionsschrittes 113 → 114 läßt sich auf 69-78% steigern, wenn in Benzol/Aceton (90/10 bis 70/30) bestrahlt wird (50g 113 in 4 l, 2000 W Hg-Hochdruckbrenner, 20°C, N_2). Bestrahlungsdauer und Ausbeute hängen vom Lampenzustand ab (24 h - 150 h).
- c) Umsetzung des Anhydrids 114 mit $\text{NaOCH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ (1 h, 80°C), anschließende Verseifung des Halbesters (NaOH , 1 h, 100°C) liefert die trans-Dicarbonsäure 118 zu 85-92%.
- d) Die Ausbeute an Basketen 116 läßt sich bei der $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ -Oxidation auf 40-50% steigern, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:
 - α) 118 über P_4O_{10} getrocknet.
 - β) Solvens: Pyridin-Acetonitril-Gemisch 1:5 bis 1:6; beide Lösungsmittel sorgfältig getrocknet (CaH_2 bzw. P_4O_{10}).
 - γ) Reaktion unter Argon-Atmosphäre (KOH -Trockenturm).
 - δ) Frisch umkristallisiertes (Eisessig) $\text{Pb}(\text{OAc})_4$, i.Vak. bei 50°C getrocknet.
 - ε) Reaktionsdauer ≈ 15 min, Temperatursteigerung von 20°C auf 80°C bis völlig klare Lösung, nach Auftreten eines feinkristallinen Niederschlags sofort abkühlen.
 - ζ) Doppelte Lösungsmittelmenge als in Lit. ²⁷⁵⁾ angegeben.

Aufgrund der hohen Flüchtigkeit wurde bei allen Versuchen auf die Reindarstellung von Basketen verzichtet; es wurde stattdessen in Pentan angereichert, der Gehalt NMR-spektroskopisch abgeschätzt und gleich weiterverarbeitet.

Kap. 1.1 Synthese von Basketenoxid 119

Die Epoxididierung von 116 erfolgt in Methylenchlorid mit m-Chlor-perbenzoesäure. Nach Sublimation werden ca. 70% farbloses, wachsartiges Produkt 119 (Schmp.: 117°C) isoliert. Die Unterschiede der chemischen Verschiebung aller Protonen sind so gering, daß im 90-MHz-¹H-NMR-Spektrum lediglich ein breites "Singulett" resultiert.

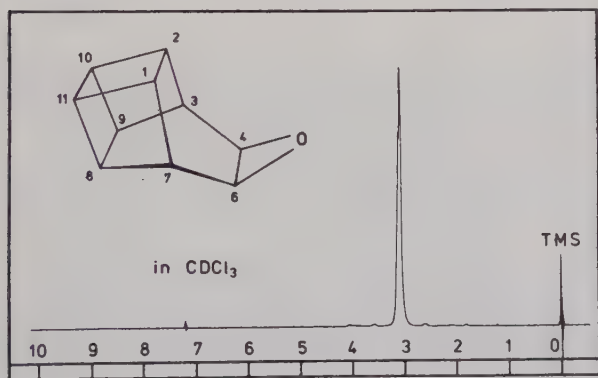


Abb. 57:
90 MHz-NMR-
Spektrum von
119

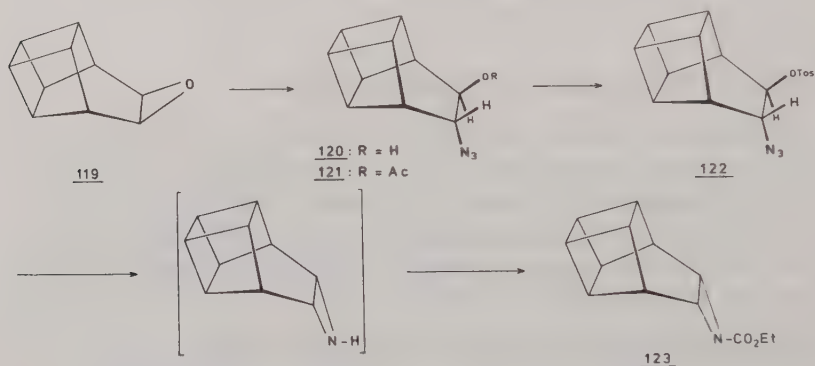
¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.10 (br. m, 1-,2-,3-,4-,6-,7-,8-,9-,10-,11-H).-

Zusatz von Eu(DPM)₃ bewirkt keine signifikante Vereinfachung des Spektrums.

Die Messung bei 250- bzw. 360-MHz liefert ein komplexes, nicht analysierbares Multiplett, das durch Shift-Reagens (Eu(fod)₃) nicht vereinfacht wird. Im ¹³C-NMR finden sich, der Symmetrie von 119 entsprechend, vier Signale bei δ = 34.6, 38.0, 40.3 und 42.8 ppm für die Cyclobutan-C-Atome und bei δ = 48.2 ppm die Resonanz der Oxiran-C.

Kap. 1.2 Synthese von Basketenimin 123 und 124

Auf konventionelle Weise wurde durch Oxiran $\rightarrow$ Aziridin-Umwandlung die Darstellung des Basketenimins 123 durchgeführt:



Die Azidsubstitution erfolgt wie bei 1 und 3 mit NaN_3 in MgCl_2 -gepuffertem Methanol. Nach Kurzwegdestillation bei $60^\circ\text{C}/5 \cdot 10^{-2}$ Torr wird der Azidoalkohol 120 zu 74% als farbloses Öl isoliert. Im IR findet sich eine breite OH-Absorption bei $\tilde{\nu} = 3360 \text{ cm}^{-1}$, die N_3 -Schwingung tritt bei $\tilde{\nu} = 2095 \text{ cm}^{-1}$ auf.

Die kleine Kopplung $J_{9,10} \approx 3.0\text{--}3.5 \text{ Hz}$ ist mit dem am Molekülmodell abgeschätzten Winkel $\angle \text{C}_9\text{--H}_9/\text{C}_{10}\text{--H}_{10} \sim 115^\circ$ gut vereinbar.

Das Acetat 121, das unerwartet ebenfalls nicht kristallisiert, liefert ein 120 ähnliches ^1H -NMR-Spektrum: die Lage von 10-H hat sich nur geringfügig verändert, wohingegen 9-H um 1.04 ppm zu tieferem Feld verschoben ist.

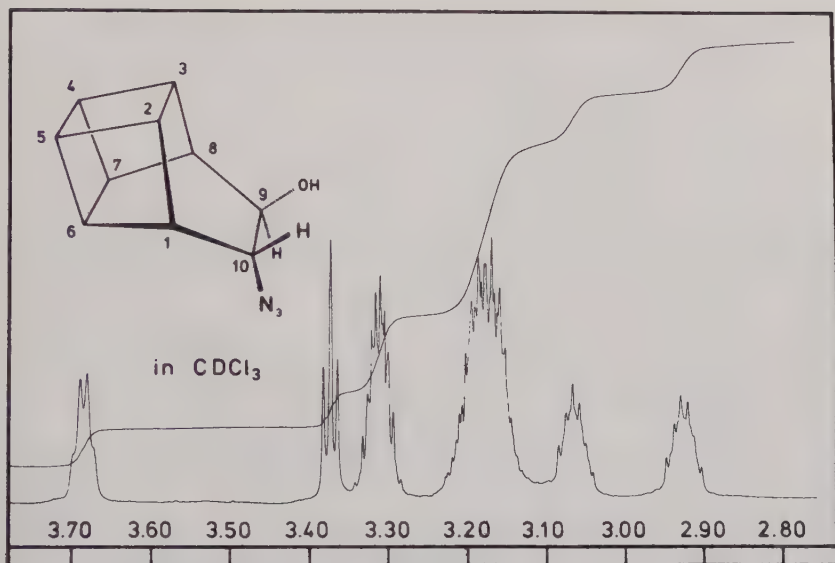


Abb. 58: 360 MHz-NMR-Spektrum von 120

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.71$ (br., OH), 2.93 (m, 1-H), 3.07 (m, 8-H), ~ 3.17 (m, 2-,3-,6-,7-H), 3.31 (m, 4-,5-H), 3.37 (br. t, 10-H), 3.69 (m, 9-H).-

$$J_{1,10} \approx J_{8,9} \approx J_{9,10} = 3.0 - 3.5 \text{ Hz.}$$

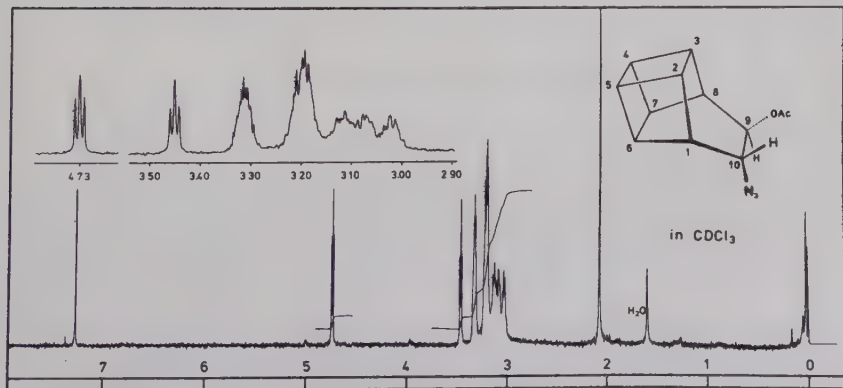


Abb. 59: 360 MHz-NMR-Spektrum von 121

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.07$ (s, CH_3), ~ 3.02 (m, 8-H), ~ 3.07 (m, 1-H), ~ 3.11 (m, ein H), ~ 3.20 (m, drei H) (2-,3-,6-,7-H), 3.31 (m, 4-,5-H), 3.45 (br. t, 10-H), 4,73 (br. t, 9-H).-

$J_{1,10} \approx J_{8,9} \approx J_{9,10} = 3.0 - 3.5$ Hz.

Die Kopplungsparameter sind, soweit entnehmbar, nahezu gleich. Im IR erscheint die N_3 -Schwingung nahezu unverändert bei $\tilde{\nu} = 2090 \text{ cm}^{-1}$, die Carbonylabsorption bei $\tilde{\nu} = 1736 \text{ cm}^{-1}$.

Die Tosylierung der Alkoholfunktion in 120 zu 122 ist nach 1 d bei 20°C mit Tosylchlorid in Pyridin beendet: aus Methanol farblose Kristalle (Schmp.: 76°C , 84%).

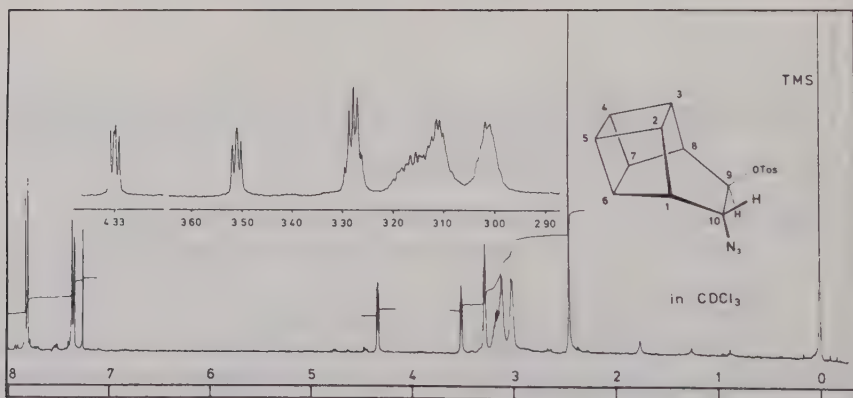


Abb. 60: 360 MHz-NMR-Spektrum von 122

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.45$ (s, CH_3), 3.01 (m, 1-,8-H), ~ 3.11 (m, zwei H), ~ 3.16 (m, zwei H) (2-,3-,6-,7-H), 3.28 (m, 4-,5-H), 3.51 (br. t, 10-H), 4.33 (dd, 9-H), 7.35 (m, m-Aromaten), 7.83 (m, o-Aromaten).-

$J_{1,10} \approx 3.5$, $J_{8,9} = 3.5$, $J_{9,10} = 2.5$ Hz.

Die Reduktion zum Aziridin wurde nach einer Vorschrift von S. KAGABU¹⁰⁹⁾ durchgeführt. Nach LAH-Reduktion von 122 in

THF und Zersetzung des Metall-Komplexes mit Seignette-Lsg. wurde das Imin extrahiert und ohne weitere Reinisolierung mit Chlorameisensäure-ethylester in Gegenwart von Lewatit MP 62 als Polymerbase ins Urethan 123 umgewandelt. Bei diesem Einzelversuch wurde 123 in nur 6% Ausbeute als farblos-kristalline Verbindung (Schmp.: 81°C) erhalten.

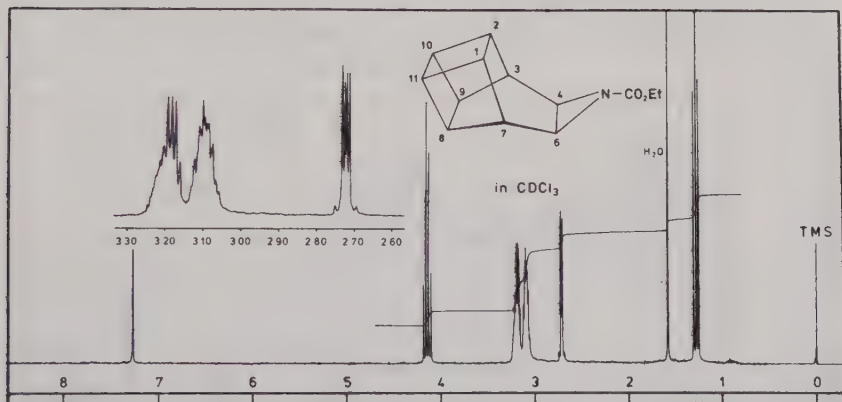


Abb. 61: 270 MHz-NMR-Spektrum von 123

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.29$ (t, CH_3 , $J = 7.0$ Hz), 2.72 (m, 4-,6-H), 3.10 (m, vier H), ~ 3.20 (m, zwei H) (1-,2-,8-,9-,10-,11-H), 3.18 (quint., 3-,7-H), 4.15 (q, CH_2 , $J = 7.0$ Hz). -

$$|J_{3,4} + J_{3,6}| = |J_{4,7} + J_{6,7}| = 5.0,$$

$$|J_{3,7} + J_{4,6}| = 7.0 \text{ Hz.}$$

Im MS-Spektrum findet sich ein M^+ -Peak bei $m/e = 217$ (0.5%) durch Abspaltung von $\cdot\text{Et}$, $\cdot\text{OEt}$ und $\cdot\text{CO}_2\text{Et}$ werden die intensiveren Signale bei $m/e = 188$ (3.8%), 172 (3.4%) und 144 (57.6%) gebildet.

Als Alternative zur Darstellung des Aziridin-Gerüsts wurde die 1,3-dipolare Cycloaddition von Tosylazid an Basketen ge-

wählt. Diese Reaktion verläuft jedoch sehr langsam (30-40 d) wie die allmähliche Abnahme des Olefins ($^1\text{H-NMR}$) zeigt. Bei der Isolierung von 124 (14-20%) mittels PSC (CH_2Cl_2) treten viele, nicht identifizierte Zonen auf, die Fluoreszenzlösung im UV ergeben. Als ein Nebenprodukt wurde zu 5-7% das flüchtige Keton 125, von W.G. DAUBEN ^{269,275)} bereits beschrieben, durch Sublimation isoliert. Vermutlich ist es durch Hydrolyse aus dem N-Tosyl-imin 126 entstanden ^{*)}.

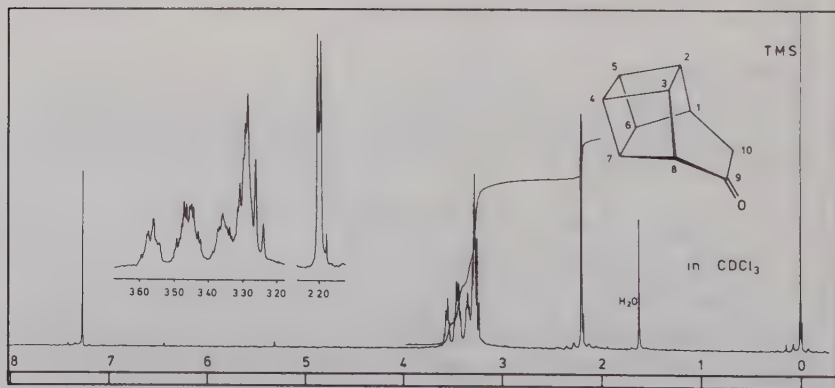
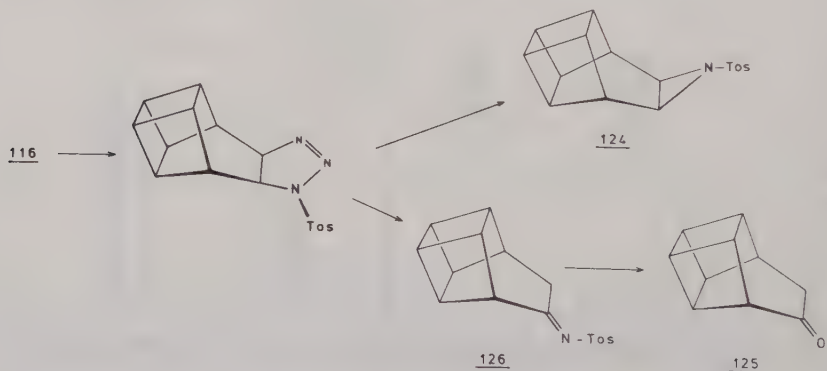


Abb. 62: 250 MHz-NMR-Spektrum von 125

^{*)} Eine verbesserte Synthese für 125 wird von G. MEHTA ²⁷⁶⁾ beschrieben.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.20$ (d, 10,10'-H), 3.29 (m, vier H), 3.36 (m, ein H), 3.46 (m, zwei H), 3.57 (m, ein H) (1-,2-,3-,4-,5-,6-,7-,8-H).-

$$J_{1,10} = 2.5 \text{ Hz.}$$

124 (Schmp.: 153°C) weist im 360-MHz-NMR-Spektrum (C_6D_6) fünf Signale gleicher Intensität für die Gerüstprotonen auf. Wenn man annimmt, daß $J_{3,7}$ klein ist, ergibt sich für die Aziridin-Kopplung wie erwartet ein Wert um 7 Hz.

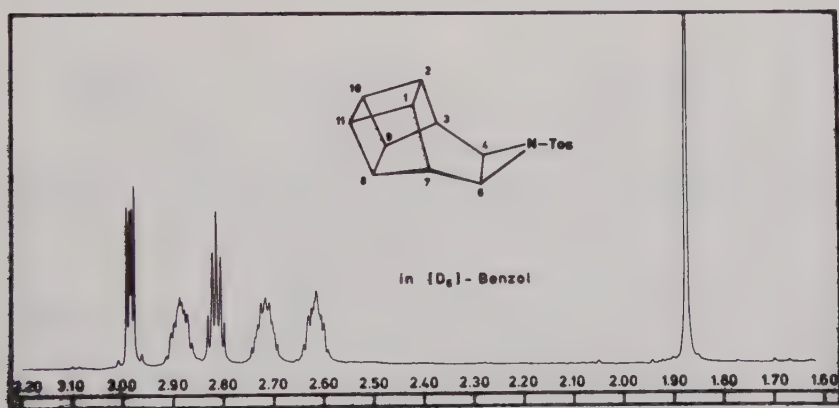


Abb. 63: 360 MHz-NMR-Spektrum von 124

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.44$ (s, CH_3), 3.05 (m, 4-,6-H), 3.00 - 3.09 (m, vier H), 3.12 (m, zwei H) (1-,2-,8-,9-,10-,11-H), 3.16 (quint., 3-,7-H), 7.32 (m, m-Aromaten), 7.81 (m, o-Aromaten).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.88$ (s, CH_3), 2.62 (m, zwei H), 2.72 (m, zwei H), 2.89 (m, zwei H) (1-,2-,8-,9-,10-,11-H), 2.82 (quint., 3-,7-H), 2.99 (m, 4-,6-H), 6.78 (m, m-Aromaten), 7.89 (m, o-Aromaten).-

$$|J_{3,4} + J_{3,6}| = |J_{6,7} + J_{4,7}| = 5.5, |J_{4,6} + J_{3,7}| = 7.5 \text{ Hz.}$$

Abspaltung des Tosylrestes liefert im MS-Spektrum das Signal $m/e = 144$ (34.1%), zusätzliche Abspaltung von HCN den base-peak bei $m/e = 117$.

Kap. 1.3 Cyclopropanierung von 116

Die Cyclopropanbildung nach T. SASAKI ²⁷⁷⁾ mit Dichlorcarben liefert in hoher Ausbeute 127 (Schmp.: 87°C, Lit. ²⁷⁷⁾: 87 - 89°C), 118 + 116 + 127 : 36% (Lit. ^{275,277)}: 118 + 116 + 127 : 15%).

Die Enthaloxygenierung gelingt zu 70% mit Natrium in fl. Ammoniak. Das Homobasketen 128, ein noch unbekannter $C_{11}H_{12}$ -Kohlenwasserstoff, besitzt eine wachsartige Konsistenz (Schmp.: 56.5°C) und einen intensiven campherähnlichen Geruch.

C-5 absorbiert bei $\delta = 0.3$ ppm (zum Vgl. $\delta_{C-5}(127) = 61.1$ ppm). Von den Cyclobutansignalen kommt die Absorption bei höchstem Feld ($\delta = 33.2$ ppm) den Brückenköpfen C-3,-7 zu (übrige: $\delta = 39.1, 40.3$ und 42.0 ppm, $\delta_{C-4,-6} = 6.6$ ppm).

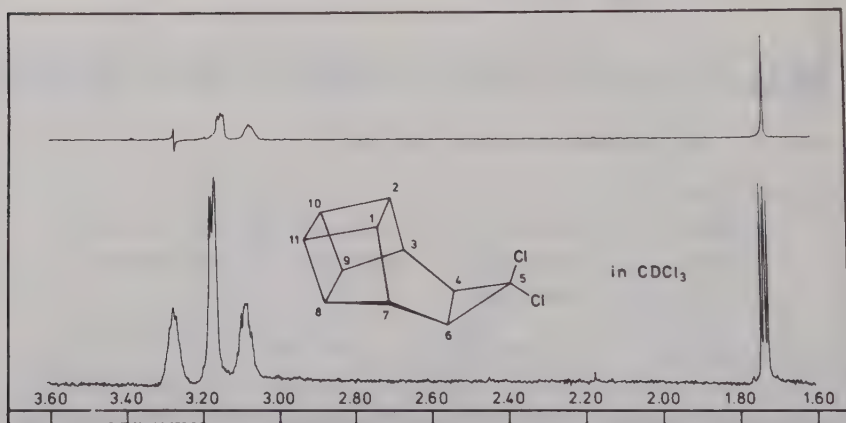


Abb. 64: 360 MHz-NMR-Spektrum von 127

^1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.74$ (m, 4-,6-H), 3.09 (br. m, 10-,11-H), 3.17 (br. m, 1-,2-,8-,9-H), 3.28 (br. m, 3-,7-H).-

$$|J_{3,4} + J_{4,7}| = |J_{6,7} + J_{3,6}| = 6.5,$$

$$|J_{3,7} + J_{4,6}| = 10.5 \text{ Hz.}$$

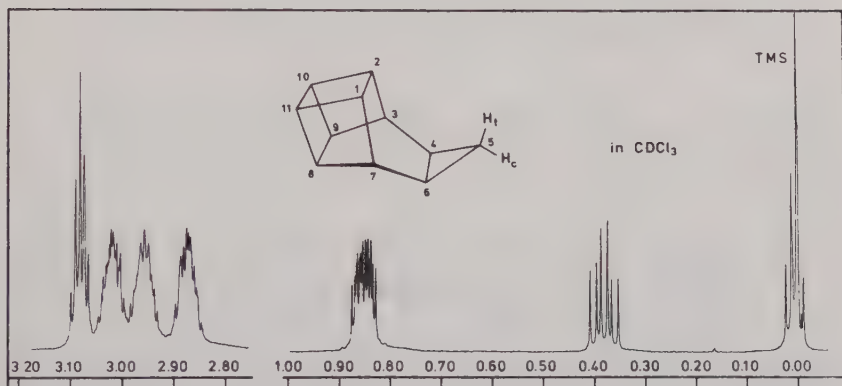


Abb. 65: 360 MHz-NMR-Spektrum von 128

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.01 (br. q, 5-H_t), 0.38 (dt, 5-H_c),
 0.85 (m, 4-,6-H), 2.88 (m, 1-,2-H oder 8-,9-H),
 2.97 (m, 3-,7-H), 3.03 (m, 8-,9-H oder 1-,2-H),
 3.08 (quint., 10-,11-H).-

$$J_{1,11} = J_{2,10} = 3.0, \quad J_{3,4} = J_{6,7} \approx 3.0, \quad J_{3,6} = J_{4,7} \\ \approx 2.0, \quad J_{4,5t} = J_{5t,6} = 3.5 - 4.0, \quad J_{4,5c} = J_{5c,6} = 7.5, \\ J_{5c,5t} = 4.5, \quad J_{8,11} = J_{9,10} = 3.0 \text{ Hz.}$$

außerdem noch 3 W-Kopplungen von $J = 3.0 \text{ Hz}$ im Signal
 von 10-H (11-H).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.46$ (m, 1-,2-H oder 8-,9-H), 1,67 (m, 8-,9-H oder 1-,2-H), 1.78 (dt, 10-H oder 11-H), 2.08 (dt, 11-H oder 10-H), 2.83 (m, 3-,7-H), 3.41 (m, 4-, 6-H).-

Die Signale bei $\delta = 1.46$ und 1.78 sowie 1.67 und 2.08 ppm stammen von benachbarten Protonen.

$$J_{1,8} = J_{2,9} \approx 1.0, \quad J_{1,11} = J_{2,11} = 6.0,$$

$$J_{8,10} = J_{9,10} = 6.0, \quad J_{10,11} = 4.0, \quad |J_{3,4} + J_{3,6}| = \\ |J_{6,7} + J_{4,7}| = 5.0, \quad |J_{4,6} + J_{3,7}| = 5.0 \text{ Hz.}$$

In der Serie der nicht-überbrückten Homobenzole bedingt der Ersatz einer Doppelbindung gegen einen Epoxid-Ring hinsichtlich der $\sigma \rightarrow \pi$ -Isomerisierung eine Erhöhung des $\Delta G^\ddagger$ -Wertes um ca. $45\text{-}60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\approx 11\text{-}14 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Für Basketen ($t_{1/2}$ (110.1°C) = 34.0 min , $k = 3.40 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $\Delta G^\ddagger = 120 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($28.7 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)) läßt sich somit ein Wert von $\Delta G^\ddagger = 165\text{-}180 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($39.5\text{-}43.0 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) abschätzen, wobei ein zusätzlicher Beitrag wegen der ungünstigen stereoelektronischen Voraussetzungen nicht einmal berücksichtigt wäre.

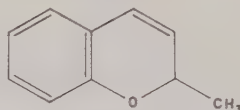
Die $[\sigma_2+\sigma_2+\sigma_2]$ -Cycloreversion wird also durch den exothermen Vierring-Umlagerungsprozeß, der der thermischen Cuban + Cunean-Umwandlung ²⁷⁸⁾ (200°C , 2 w) und der Umlagerung von 117 zum Snoutan-Derivat bei 235°C ²⁷⁹⁾ entspricht, leicht überspielt.

Kap. 2.1.2 Gasphasenpyrolyse von 119

Die Gasphasenpyrolyse des Basketenoxids 119 (450°C , 119 nicht mehr nachweisbar) liefert ein komplexes Reaktionsgemisch, in dem sich gaschromatographisch ca. 15-20 Komponenten nachweisen lassen. Als wichtigste Reaktionsprodukte können durch Kombination von $^1\text{H-NMR}$ -Hochfeldanalyse und GC-MS-Kopplung folgende Verbindungen identifiziert werden:

- a) Styrol (MG = 104)
- b) o-Methylstyrol (MG = 118)
- c) fünf isomere Verbindungen zu b) mit MG = 118

- d) Inden (MG = 116), Hauptprodukt
 e) Naphtalin (MG = 128)
 f) eine zu 119 isomere Verbindung mit MG = 146; vermutlich handelt es sich um 2-Methyl-2H-1-benzopyran 130, wie der MS-Vergleich mit einer von H.-P. SCHAL²⁵⁾ erzeugten Probe nahelegt.



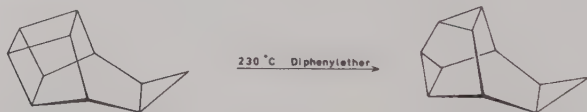
130

Die Produktvielfalt zeigt, daß kein einheitlicher Zerfallsmechanismus vorliegt; Keten-, CO- und Wasser-Abspaltung führen zu den thermodynamisch stabilsten aromatischen Verbindungen.

Kap. 2.2 Thermische Umwandlung von Homobasketen 128

Kap. 2.2.1 Thermolyse von 128 in Lösung

Die Thermolyse von 128 in Diphenylether bei 315°C (2.5 h) läuft unter Umwandlung zu Homosnouten 131 ab:



128

131

Bei 230°C wurde die Reaktion NMR-spektroskopisch (90 MHz) verfolgt:

$$T = 503.2 \text{ K}, \quad t_{1/2} = 100.1 \text{ min}, \quad k = 1.15 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1},$$

$$\Delta G^\ddagger = 163.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (39.0 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}).$$

Der nahezu gleichgroße $\Delta G^\ddagger$ -Wert wie im Falle von 119 zeigt, daß die Aktivierungsbarriere für die "Cuban + Cunean"-Umlagerung von der Natur des Dreiringes unbeeinflusst bleibt. Erstaunlich ist aber, daß diese Reaktion eine kleinere Barriere aufweist, als die hypothetische $[\sigma_2 + \sigma_2 + \sigma_2]$ -Isomerisierung von 128, die sich zu $\Delta G^\ddagger \approx 120 + (29-36) = 149-156 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($28.7 + (7-8.5) = 35.7-37.2 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) abschätzen läßt.

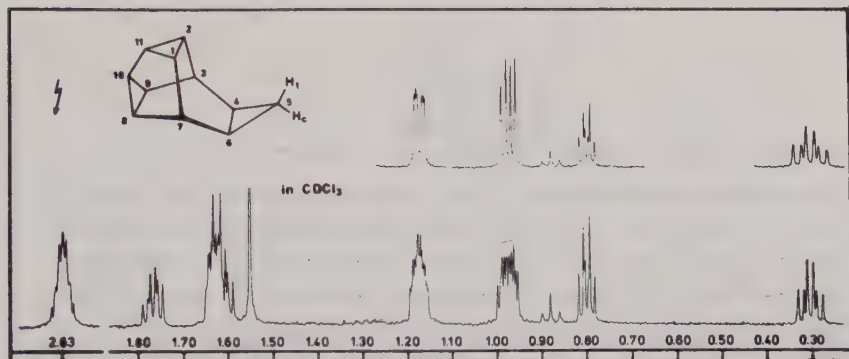


Abb. 67: 360 MHz-NMR-Spektrum von 131

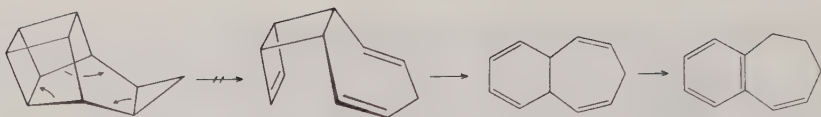
¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.30 (dt, 5-H_c), 0.80 (dt, 5-H_t), 0.98 (m, 4-,6-H), 1.18 (m, 1-,2-H), 1.61 (dt, 11-H), 1.63 (m, 8-,9-H), 1.77 (dt, 10-H), 2.63 (m, 3-,7-H).-

$$J_{1,11} = J_{2,11} \approx J_{8,10} = J_{9,10} \approx 6.0, \quad J_{4,5c} = J_{5c,6} = 7.5, \\ J_{4,5t} = J_{5t,6} = 3.5 - 4.0, \quad J_{5c,5t} = 5.0, \\ J_{10,11} = 5.0 \text{ Hz.}$$

Kap. 2.2.2 Gasphasenpyrolyse von 128

Die Gasphasenpyrolyse von 128 (450°C) liefert nach GC-Analyse und ¹H-NMR-Vergleich lediglich Benzol und Cyclopentadien. Nach den Erfahrungen mit Homobenzol-Verbindungen sollte von allen Homobasketen-Derivaten lediglich 128 hinsichtlich der Bereitschaft zur 3σ + 3π-Isomerisierung die niedrigste Aktivierungsbarriere aufweisen. Das vorliegende Ergebnis belegt jedoch, daß ein anderer, günstigerer Stabilisierungsprozeß eingeschlagen wird.

In Ermangelung genauerer Informationen, wie sie evtl. eine D-Markierung in Position 5 (Reduktion von 127 mit LiAlD₄)



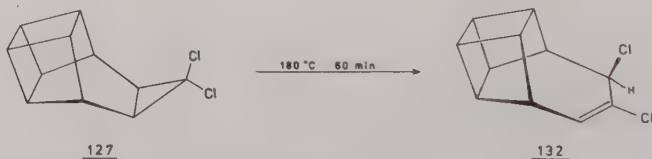
liefern könnte, wird auf spekulative Vorschläge verzichtet.

Eine gewisse Problematik in der Klassifizierung der Reaktionen 119 $\rightarrow$ 129 und 128 $\rightarrow$ 131 als rein thermische Vorgänge besteht darin, daß die vollständige Abwesenheit von Übergangsmetallionen, die diese Umwandlungen katalytisch bereits bei Raumtemperatur auslösen, schwer nachzuweisen ist.

Kap. 2.3 Thermische Umwandlung von Homobasketen 127

Kap. 2.3.1 Thermolyse von 127 in Lösung

Die Thermolyse von 127 in Substanz oder in Diphenylether-Lösung (180°C , 1 h) liefert zu ca. 90% das "Dichlorpropenocuban" 132:



Die disrotatorische Öffnung des "Cyclopropylkations" weist demnach die niedrigste Aktivierungsbarriere auf. Da bei 180°C die Umwandlung nach 1 h beendet ist, läßt sich mit $t_{1/2} \leq 15 \text{ min}$ ein $\Delta G^{\ddagger}$ -Wert von $138\text{--}140 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($33\text{--}33.5 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) abschätzen.

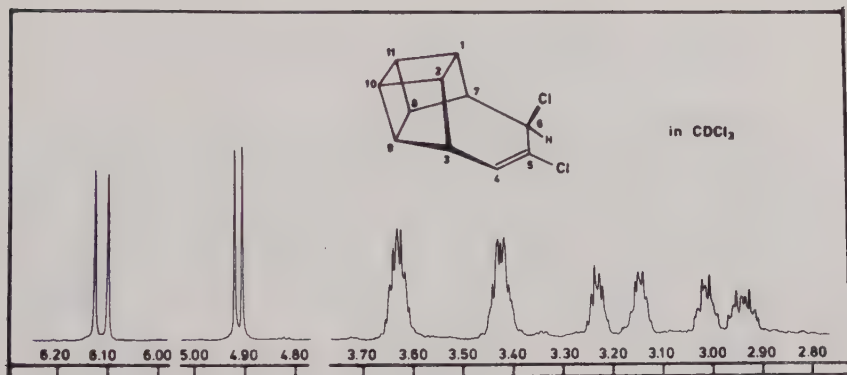


Abb. 68: 360 MHz-NMR-Spektrum von 132

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.94 (m, 3-H), 3.01 (m, 7-H), 3.14 (m, ein H), 3.23 (m, ein H), 3.42 (m, zwei H), 3.63 (m, zwei H) (1-,2-,8-,9-,10-,11-H), 4.91 (d, 6-H), 6.11 (d, 4-H).-

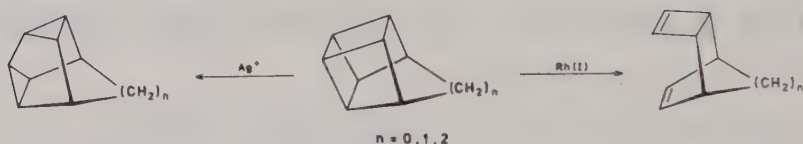
$J_{3,4} = 9.5$, $J_{6,7} = 5.5$ Hz.

Kap. 2.3.2 Gasphasenpyrolyse von 127

Die Gasphasenthermolyse von 127 (450°C) liefert Produkte, die sich von 132 ableiten; sie sollen an späterer Stelle (Kap. 5) besprochen werden.

Kap. 3 Übergangsmetall-katalysierte Reaktionen der Homobenzole 119, 124 und 128

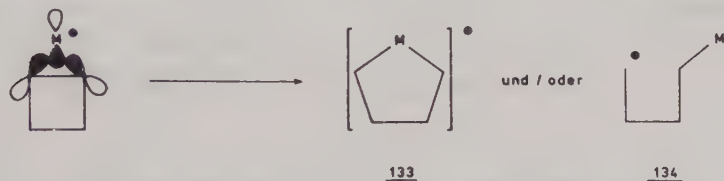
Übergangsmetalle, deren Ionen und Komplexe (Ag, Au, Pd, Rh, Ir, Ni) besitzen die Fähigkeit, gespannte Kohlenwasserstoffe in isomere Verbindungen umzulagern. Die ersten Beispiele - abgesehen von der nicht erkannten Umwandlung von 117 durch J.-M. LEHN ²⁷⁰⁾ - werden 1970 von P.E. EATON ²⁸⁰⁾ am Cuban und von W.G. DAUBEN ²⁷⁹⁾ und L.A. PAQUETTE ²⁸¹⁾ am Basketan- und Monohomocuban-System berichtet ^{*}):



Die Bindungen in kleinen Ringen (Cyclopropan, -butan) werden durch Hybrid-Orbitale (z.B. Walsh-Orbitale) mit hohem p-Charakter beschrieben. Wie reine Olefine sind auch diese "olefinähnlichen" Bindungen zu einer Koordination mit Metallatomen befähigt. Das bindende σ -Orbital geht mit einem unbesetzten Metall-d-Orbital eine σ -Bindung ein; im Gegensatz zur Olefin-Metallbindung, wo durch Elektronentransfer aus einem d-Orbital geeigneter Symmetrie in das anti-bindende Olefin- π^* -Orbital eine wesentliche Bindungsverstärkung resultieren kann, spielt die Rückbindung bei drei- und viergliedrigen Ringen mit Metallen wegen der energetisch ungünstigen Lage des σ^* -Orbitals keine große Rolle. Die Elektronen-Acceptor-Eigenschaften des Metalls (Ions, Komplexes), ausgedrückt

^{*}) Für weitere Beispiele vgl. die Übersichtsartikel 282-6) und dort zitierte Literatur. Spätere Arbeiten von L.A. PAQUETTE 287-291) handeln von Ag^+ -katalysierten Isomerisierungen subst. Basketan- und Homocuban-Derivate. Über Ni(0)-katalysierte Valenzisomerisierungen subst. Basketane berichtet R. NOYORI ²⁹²⁾.

durch die thermodynamische Größe der Elektronenaffinität, sind somit von entscheidender Bedeutung. Ein gebildeter Metallkomplex - im Falle der Ag^+ -katalysierten Basketan-Umlagerung könnte von L.A. PAQUETTE ²⁹³⁾ ein vorgelagertes Katalysator-Substrat-Gleichgewicht nachgewiesen werden - kann unter oxidativer Addition und/oder Bildung von Carbenium-Ionen weiterreagieren.

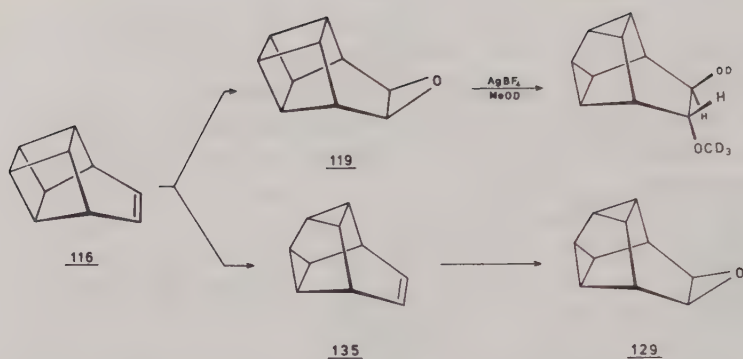


Ein Katalysator mit kleiner Elektronenaffinität (EA) und kleinem Ionisationspotential (IP) bildet bevorzugt 133 (Rh(I)-Komplexe), wohingegen große EA- und IP-Werte (Ag^+) eher zu 134 führen.

Beide Vorgänge, die Cyclobutan $\rightarrow$ Dien-Umlagerung und die Cuban $\rightarrow$ Cunean-Umlagerung verlaufen exotherm (ΔH ca. $-(160 - 200) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Im folgenden wird über die Ergebnisse einiger Ag^+ - und Rh(I)-katalysierter Reaktionen von Homobasketen-Verbindungen berichtet, die die mögliche Bildung von nicht-überbrückten [2.2.1]-Tris- σ -homobenzolen zum Ziel hatten.

Kap. 3.1 Reaktionen von Basketenoxid 119

Die durch Ag^+ -Ionen ausgelöste Oxiran-Öffnung verläuft mit vergleichbarer Geschwindigkeit wie die Cyclobutan-Umlagerungen. Daher läßt sich Snutenoxid 129 Metall-katalysiert nicht aus 119, sondern nur durch Epoxidierung von Snuten 135 erhalten. Die Umsetzung von 119 zum Dien wurde mit dem Norbornadien-Komplex $[\text{Rh}(\text{NOR})\text{Cl}]_2$ 136 ²⁹⁴⁾ und dem Tris-triphenylphosphin-Komplex $(\text{P}\phi_3)_3\text{RhCl}$ 137 ²⁹⁵⁾ untersucht. Während mit 136 nach 3 w (5 Mol-%, CDCl_3 , $55-60^\circ\text{C}$, $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle) noch $>90\%$ Edukt 119 vorhanden ist, führt 137 bereits nach 2 w quantitativen Umsatz herbei.



Als Hauptprodukt entsteht zu ca. 70-80% das Epoxid **138**:

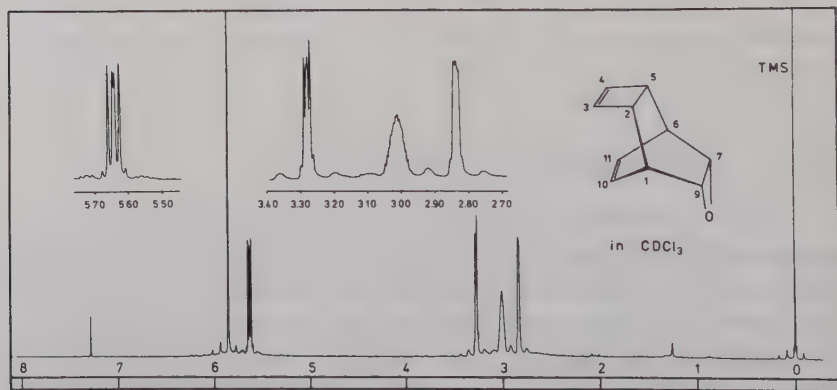
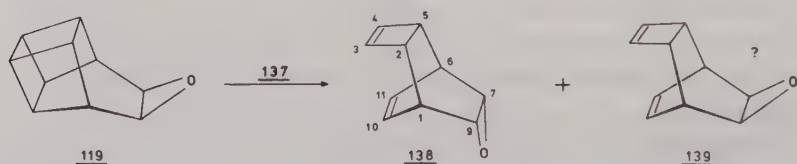


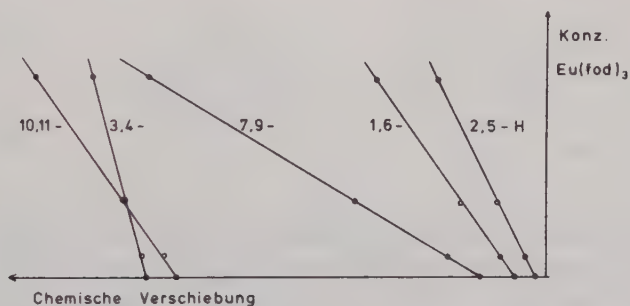
Abb. 69: 250 MHz-NMR-Spektrum von **138**

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.84$ (m, 2-,5-H), 3.02 (m, 1-,6-H), 3.28 (m, 7-,9-H), 5.65 (m, 10-,11-H), 5.87 (br. s, 3-,4-H).-

$$\begin{aligned}
 |J_{1,10} + J_{1,11}| &= |J_{6,11} + J_{6,10}| = 8.5, \\
 |J_{1,6} + J_{10,11}| &= 8.0, \quad |J_{1,9} + J_{6,9}| = \\
 |J_{6,7} + J_{1,7}| &= 4.5, \quad |J_{1,6} + J_{7,9}| \approx 4.0 \text{ Hz.}
 \end{aligned}$$

Ausschlaggebend für die Zuordnung sind Versuche mit dem Shift-Reagens Eu(fod)_3 . Wie Abb. 70 zeigt, werden die Signale von 2-,5-H nur wenig, die von 10-,11-H jedoch deutlich stärker paramagnetisch verschoben. Für 139 wäre eine umgekehrte Beeinflussung zu erwarten:

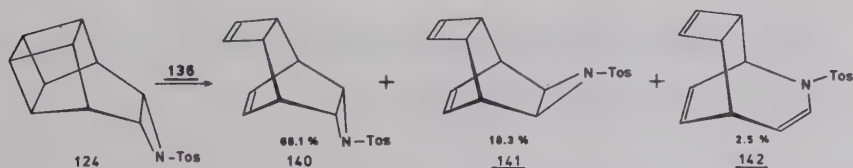
Abb. 70:



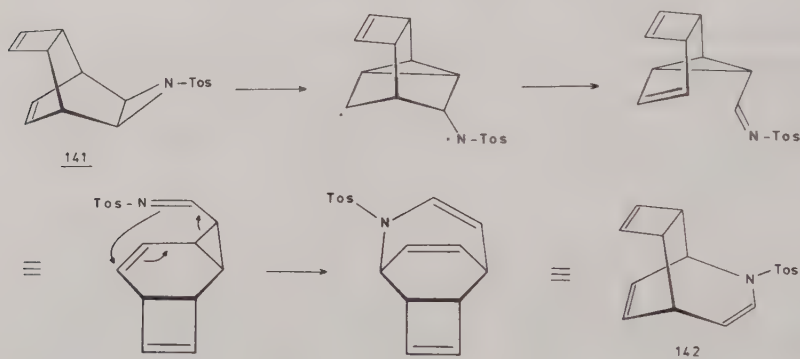
Die NMR-Analyse des Rohproduktes läßt ca. 15-20% 139 vermuten; neben dem 10-,11-H-Olefin signal von 138 bei $\delta = 5.65$ ppm findet sich noch ein Signal von ähnlichem Habitus bei $\delta = 6.18$ ppm, die übrigen Signale sind überlagert. Außerdem entstehen noch zu wenigen Prozent Verbindungen, die nicht näher isoliert bzw. identifiziert wurden.

Kap. 3.2 Reaktionen von Basketenimin 124

Zur Cyclobutan + Dien-Umlagerung in 124 ist der Katalysator 136 besser geeignet als 137. Nach 19 d (3 Mol-%, CDCl_3 , $55-60^\circ\text{C}$), 124 ist nicht mehr nachweisbar, lassen sich durch PSC drei Verbindungen isolieren:



142 wurde nur ^1H -NMR-spektroskopisch charakterisiert. Es ist nicht sonderlich stabil und zersetzt sich langsam beim Stehen in Lösung. Es entsteht vermutlich aus 141 über diese Reaktionsfolge:



Die Gesamtausbeute an Isomerisierungsprodukten beträgt nur 89%, eine Folge der Umwandlung 141 $\rightarrow$ 142 und der Zersetzlichkeit von 142. Es kann also angenommen werden, daß 140 und 141 primär etwa im Verhältnis 68:32 = 2:14 entstehen. Die Unterscheidung zwischen 140 (Schmp.: 171.5-172°C) und 141 (Schmp.: 104-105°C) erfolgt auf spektroskopischem Weg und soll im Kap. 3.3 besprochen werden.

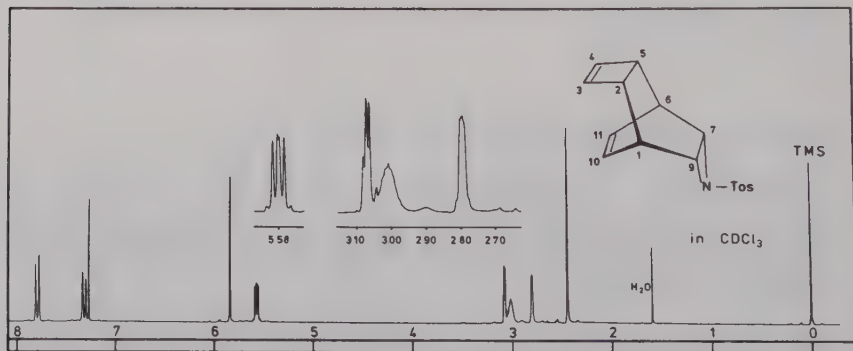


Abb. 71: 250 MHz-NMR-Spektrum von 140

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.45$ (s, CH_3), 2.80 (m, 2-,5-H), 3.02 (m, 1-,6-H), 3.08 (m, 7-,9-H), 5.58 (m, 10-,11-H), 5.85 (br. s, 3-,4-H), 7.33 (m, m-Aromaten), 7.82 (m, o-Aromaten).-

$$|\mathcal{J}_{1,10} + \mathcal{J}_{1,11}| = |\mathcal{J}_{6,11} + \mathcal{J}_{6,10}| = 8.5,$$

$$|\mathcal{J}_{10,11} + \mathcal{J}_{1,6}| = 8.0 \text{ Hz.}$$

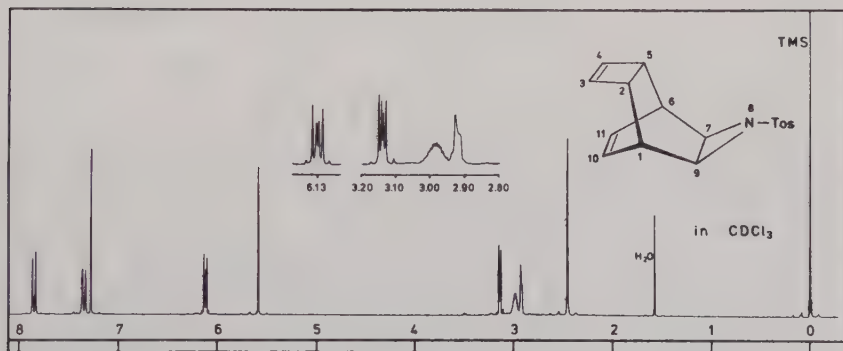


Abb. 72: 250 MHz-NMR-Spektrum von 141

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.46$ (s, CH_3), 2.92 (m, 2-,5-H), 2.99 (m, 1-,6-H), 3.14 (m, 7-,9-H), 5.59 (br. s, 3-,4-H), 6.13 (m, 10-,11-H), 7.35 (m, m-Aromaten), 7.86 (m, o-Aromaten).-

$$|\mathcal{J}_{1,10} + \mathcal{J}_{1,11}| = |\mathcal{J}_{6,11} + \mathcal{J}_{6,10}| = 7.5, \quad |\mathcal{J}_{1,6} + \mathcal{J}_{10,11}| = 7.5,$$

$$|\mathcal{J}_{1,9} + \mathcal{J}_{1,7}| = |\mathcal{J}_{6,7} + \mathcal{J}_{6,9}| = 5.0, \quad |\mathcal{J}_{7,9} + \mathcal{J}_{1,6}| = 7.5,$$

$$|\mathcal{J}_{1,2} + \mathcal{J}_{2,6}| = |\mathcal{J}_{1,5} + \mathcal{J}_{5,6}| \approx 4.0, \quad |\mathcal{J}_{2,5} + \mathcal{J}_{1,6}| \approx 3.5 \text{ Hz.}$$

$$\mathcal{J}_{2,3} = \mathcal{J}_{4,5} \text{ sehr klein.}$$

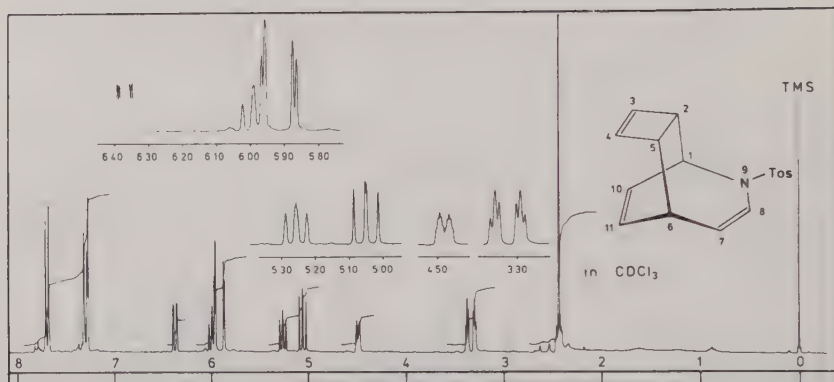


Abb. 73: 250 MHz-NMR-Spektrum von 142

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.42 (s, CH₃), 2.42 (m, 6-H), 3.29 (br. t, 2-H), 3.36 (br. t, 5-H), 4.48 (quint. d, 1-H), 5.05 (dd, 7-H), 5.26 (tdd, 10-H), 5.87 (dd, 4-H), 5.96 (dd, 3-H), 5.99 (br. t, 11-H), 6.37 (ddd, 8-H), 7.28 (m, m-Aromaten), 7.67 (m, o-Aromaten).-

$$J_{1,2} \approx 3.0, \quad J_{1,8} = 1.5 - 2.0, \quad J_{1,10} = 7.0,$$

$$J_{1,11} = 0.5 - 1.0, \quad J_{2,3} = 0.5 - 1.0, \quad J_{2,5} \approx 4.0,$$

$$J_{2,10} = 0.5 - 1.0, \quad J_{3,4} = 2.5, \quad J_{4,5} \approx 0.5,$$

$$J_{5,6} \approx 3.0, \quad J_{5,11} = 0.5 - 1.0, \quad J_{6,7} = 8.0 - 8.5,$$

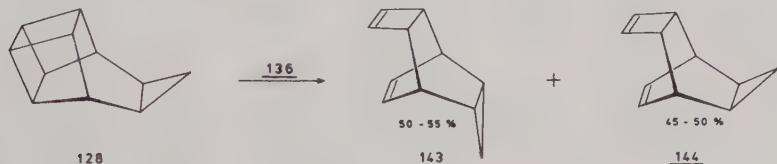
$$J_{6,8} \approx 0.5, \quad J_{6,10} = 0.5 - 1.0, \quad J_{6,11} \approx 7.5,$$

$$J_{7,8} = 9.5, \quad J_{10,11} = 8.5 \text{ Hz}.$$

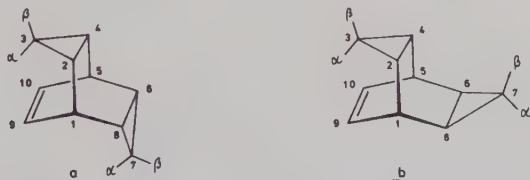
Kap. 3.3 Reaktionen von Homobasketen 128

Die Reaktion von 128 mit AgBF₄ in Methanol/CDCl₃ liefert nach 20 h bei 20°C quantitativ 131 (vgl. S. 142). Für eine präparative Darstellung von 131 ist diese Art der Reaktionsführung aufgrund der besseren Isolierbarkeit der thermischen Isomerisierung 128 → 131 klar überlegen.

Gegenüber dem Rh-Katalysator 137 verhält sich 128 nahezu inert, selbst nach 15 d (CDCl_3 , $55-60^\circ\text{C}$) ist keine nachweisbare (^1H -NMR, 60 MHz) Olefinbildung festzustellen. Mit 136 hingegen (< 1 Mol-%, CDCl_3 , $55-60^\circ\text{C}$) ist die Umwandlung bereits nach 15 h beendet. Es entstehen die beiden Diene 143 und 144, die mittels präp. GC (Carbowax) als farblose Öle isomerenrein erhalten werden können:



Die Zuordnung basiert auf dem bekannten Anisotropieeffekt des Cyclopropanringes ²⁹⁶⁻²⁹⁸), der je nach Geometrie eine dia- oder paramagnetische Verschiebung räumlich benachbarter Kerne im ^1H - und ^{13}C -NMR hervorruft. Wie das Beispiel der Bishomobarrelene von A. DE MEIJERE ²⁹⁹) mit sehr ähnlicher Geometrie zeigt, übt der Cyclopropanring eine abschirmende Wirkung auf die olefinischen Positionen 10-,11-H (-C) aus:



	<u>a</u>	<u>b</u>
1-,5-H	2.91	2.84
2-,4-H	1.07	0.44-0.74
3-H _α	0.09-0.38	-0.03
3-H _β		-0.26
6-,8-H	1.07	0.88-1.09
7-H _α	0.09-0.38	0.44-0.74
7-H _β		1.63
9-,10-H	5.28	5.96

Tab. 20 ^1H -NMR-Daten der Bishomobarrelene a und b

	<u>138</u>	<u>139</u>	<u>140</u>	<u>141</u>	<u>143</u>	<u>144</u>
1-,6-H	3.02		3.02	2.99	2.78	2.72
2-,5-H	2.84		2.80	2.92	2.81	2.70
3-,4-H	5.87		5.85	5.59	5.92	5.62
7-,9-H	3.28		3.08	3.14	0.90	1.11
8-H _α	--		--	--	0.20	0.45
8-H _β	--		--	--	0.15	1.38
10-,11-H	5.65	6.18	5.58	6.13	5.51	6.21
C-1,-6	37.2		35.8	35.1	35.7	33.3
C-2,-5	43.0		43.1	43.2	47.1	43.9
C-3,-4	137.7		137.7	136.2	138.7	136.2
C-7,-9	48.9		37.8	46.9	9.9	20.2
C-8	--		--	--	4.4	11.8
C-10,-11	124.2		124.5	132.0	125.0	133.9

Tab. 21 ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der Homobasketene 138, 139, 140, 141, 143 und 144

Laut Tab. 21 wird der abschirmende Effekt auch durch den Aziridin- und Oxiranring hervorgerufen und ist ausschlaggebend für die stereochemische Zuordnung von 140 und 141 gewesen.

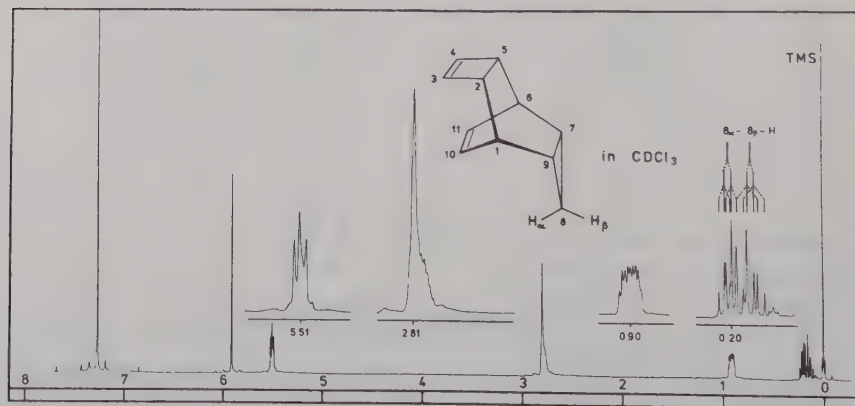


Abb. 74: 250 MHz-NMR-Spektrum von 143

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.15$ (dt, 8-H_β), 0.20 (dt, 8-H_α), 0.90 (m, $7\text{-,}9\text{-H}$), 2.78 (m, $1\text{-,}6\text{-H}$), 2.81 (br. s, $2\text{-,}5\text{-H}$), 5.51 (m, $10\text{-,}11\text{-H}$), 5.92 (br. s, $3\text{-,}4\text{-H}$).-

$J_{2,3} = J_{4,5} < 0.5$, $J_{7,8\alpha} = J_{8\alpha,9} \approx 4.0$,

$J_{7,8\beta} = J_{8\beta,9} = 7.5$, $J_{8\alpha,8\beta} = 5.0$ Hz.

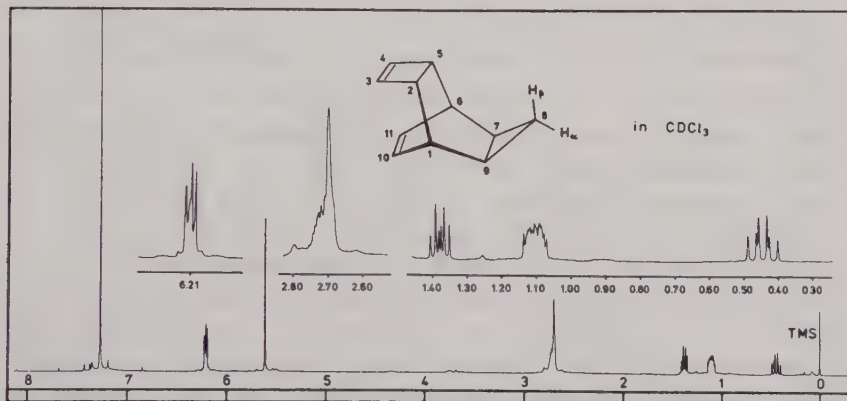


Abb. 75: 250 MHz-NMR-Spektrum von 144

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.45$ (dt, 8-H_α), 1.11 (m, $7\text{-,}9\text{-H}$), 1.38 (td, 8-H_β), 2.70 (br. s, $2\text{-,}5\text{-H}$), 2.72 (m, $1\text{-,}6\text{-H}$), 5.62 (br. s, $3\text{-,}4\text{-H}$), 6.21 (m, $10\text{-,}11\text{-H}$).-

$J_{2,3} = J_{4,5} < 0.5$, $J_{7,8\alpha} = J_{8\alpha,9} = 7.5 - 8.0$,

$J_{7,8\beta} = J_{8\beta,9} = 3.5 - 4.0$, $J_{8\alpha,8\beta} = 6.0$ Hz.

Den größten Einfluß auf die ^1H - und ^{13}C -NMR-Werte der Positionen $3\text{-,}4$, $7\text{-,}9$ und $10\text{-,}11$ übt eindeutig der Cyclopropanring aus. Die abschirmende Wirkung des N-Tosyl-aziridinringes ist deutlich ausgeprägt, jedoch um ca. 15-20% vermindert. Unter Berücksichtigung des bekannten Unterschiedes zwischen Oxiran und N-Tosyl-aziridin sind die chem. Verschiebungen von 138 mit denen von 140 nahezu identisch, sodaß, unter gewissem Vorbehalt,

die Anisotropiewirkung beider Heterodreiringe vergleichbar groß sein muß: Oxiran $\approx$ N-Tosylaziridin $<$ Cyclopropan

Zusammenfassung:

Ausgehend von Basketen 116 lassen sich die Homobasketene 119, 123, 124, 127 und 128 darstellen.

Bei thermischer Aktivierung (Gasphase, 450°C) liefert 119 ein komplexes Produktgemisch mit Inden und Naphtalin als Hauptkomponenten. In Lösung (Diphenylether) hingegen findet mit $t_{1/2} \approx 80-85$ min bei 230°C Umwandlung zu 129 statt.

Über einen noch unbekannten Zerfallsmechanismus entstehen bei der Gasphasenthermolyse (450°C) aus 128 Benzol und Cyclopentadien, wohingegen Thermolyse in Lösung (Diphenylether) bei 230°C ($t_{1/2} \approx 100$ min) das Homosnouten 131 ergibt.

Beim Erhitzen in Substanz oder in Lösung (Diphenylether) liefert 127 unter disrotatorischer Cyclopropanöffnung zu ca. 90% das Allylchlorid 132, bei der Gasphasenpyrolyse (450°C) von 127 treten neben 132 vor allem dessen Pyrolyseprodukte in Erscheinung. Unter dem katalytischen Einfluß von AgBF_4 bzw. der Rh-Komplexe 136 und 137 findet im Rahmen der exp. Genauigkeit quantitative Isomerisierung zum Snouten- bzw. Tetracyclo[4.3.2.0^{2,5}.0^{7,9}]undeca-3,10-dien-Gerüst statt. Die theoretisch mögliche Cyclobutan $\rightarrow$ Dien-Umwandlung zu [2.2.1]-Tris- σ -homobenzolen ließ sich nicht nachweisen.

Kap. 4 Chemie der Propenocubane

Die gute Zugänglichkeit und Handhabbarkeit von 127 und die mit hoher Ausbeute verlaufende Isomerisierung zu 132 ermöglichen eine umfangreiche Chemie im Gebiet der Propenocubane.

Kap. 4.1 Reaktionen unter Substitution des allylständigen Chloratoms

Die Hydrolyse des allylständigen Chloratoms in 132 ermöglicht die Synthese von 145 (Schmp.: 96°C) *):

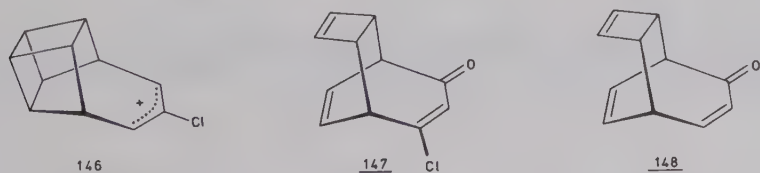


Die Ausbeute beträgt ca. 60-70%.

Die Absorptionen der acht Cyclobutan-C können im ^{13}C -NMR individuell nicht zugeordnet werden. Die Olefine absorbieren bei $\delta(\text{C-6}) = 130.8$ und (mit geringer Intensität) $\delta(\text{C-5}) = 138.7$ ppm. Das Carbinol-C ist durch die Allylposition tieffeldverschoben, $\delta(\text{C-4}) = 74.6$ ppm.

Das Acetat 149 (IR: $\tilde{\nu}_{\text{C=O}} = 1735 \text{ cm}^{-1}$) ließ sich nur als farbloses Öl erhalten, das bei 80°C/10⁻³ Torr durch Kurzwegdestillation analysenrein anfällt. Soweit entnehmbar betragen die Cyclo-

*) Unter den Bedingungen der Hydrolyse wird vermutlich das Allylkation 146 gebildet, welches Folgeprodukte unter Vierringöffnung liefert. Die Oxidation der Hydrolysenebenprodukte mit akt. Braunstein ergibt u.a. 147 und 148.



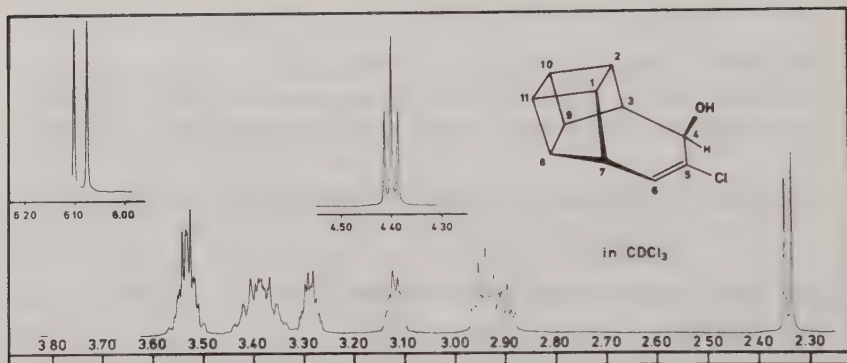


Abb. 76: 360 MHz-NMR-Spektrum von 145

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.34$ (d, OH), ~ 2.90 , ~ 2.95 (m, 3-, 7-H),
 3.12 (m, ein H), 3.29 (m, ein H), 3.39 (m, zwei H),
 3.53 (m, zwei H) (1-, 2-, 8-, 9-, 10-, 11-H), 4.40 (t, 4-H),
 6.09 (d, 6-H). -

$J_{3,4} = 4.5 - 5.0$, $J_{4,\text{OH}} = 5.0$, $J_{6,7} = 9.5$ Hz.

butan-Kopplungen etwa 5.0 - 5.5 Hz.

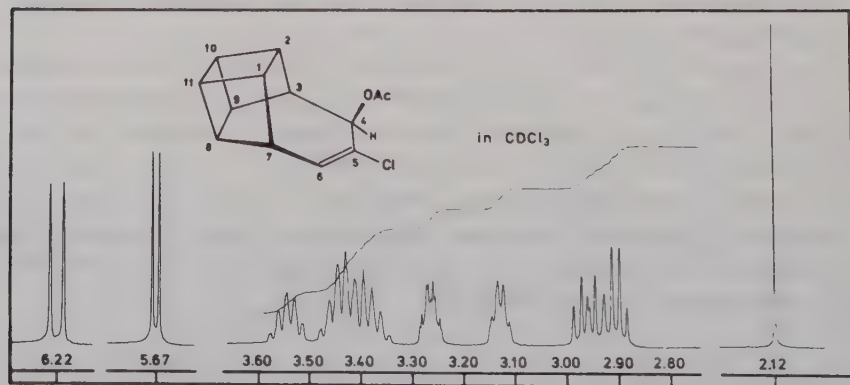


Abb. 77: 360 MHz-NMR-Spektrum von 149

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.12$ (s, CH_3), 2.91 (br. q, 3-H), 2.96 (br. td, 7-H), 3.13 (m, ein H), 3.26 (m, ein H), 3.35 - 3.49 (m, drei H), 3.54 (m, ein H) (1-,2-,8-,9-, 10-,11-H), 5.67 (d, 4-H), 6.22 (d, 6-H).-

$J_{1,7} \approx J_{7,8} \approx J_{2,3} \approx J_{3,9} \approx 5.0 - 5.5$, $J_{3,4} = 4.5$,
 $J_{6,7} = 9.5$ Hz.

Oxidation von 145 zum Keton 150 (Schmp.: $40-41^\circ\text{C}$) gelingt quantitativ mit aktiviertem Braunstein ³⁰⁰⁾ in Ether/Pentan-Lösung.



Die C=O -Schwingung des α,β -ungesättigten Ketons kommt bei $\tilde{\nu} = 1658 \text{ cm}^{-1}$, das β -ständige Proton 6-H bei $\delta = 7.36$ ppm als Dublett im $^1\text{H-NMR}$. Die Verschiebung der Kerne 3,5 und 6 zu tieferem Feld drückt sich vor allem in den ^{13}C -Daten aus:

$\delta(\text{C-3}) = 54.8$, $\delta(\text{C-5}) = 141.2$ und $\delta(\text{C-6}) = 147.0$ ppm.

Im MS-Spektrum entsteht durch Cl-Abspaltung der Peak bei $m/e = 157$ (32.7%), der base-peak kommt dem Kation $\text{C}_{10}\text{H}_8^+$ ($m/e = 128$) zu.

Die Umsetzung von 132 mit Na-Methylat in CH_2Cl_2 /Methanol unter Rückflußbedingungen liefert in ca. 75 - 80% Ausbeute das 6-Methoxi-Derivat 151 als farbloses Öl ($60-80^\circ\text{C}/5 \cdot 10^{-3}$ Torr). Auch hier treten wieder Vierring-Kopplungen der Brückenköpfe von 5.0 - 5.5 Hz auf.

Die Reduktion des allylständigen Halogens in 132 zum Vinylchlorid 152 mit LAH in Ether ³⁰¹⁾ (20°C , 20 h) verläuft unproblematisch. Bei Reaktionszeiten >40 h treten allerdings weitere Verbindungen auf, vermutlich das halogenfreie Olefin und Propanocuban.

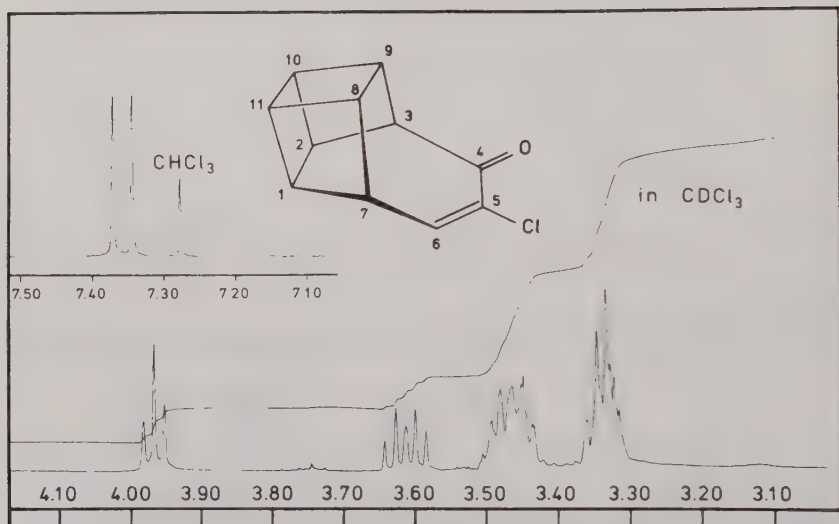


Abb. 78: 360 MHz-NMR-Spektrum von 150

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 3.30 - 3.37$ (m, drei H), $3.43 - 3.51$ (m, drei H) (1-,2-,8-,9-,10-,11-H), 3.62 (br. td, 7-H), 3.97 (br. t, 3-H), 7.36 (d, 6-H).-

$J_{1,7} \approx J_{2,3} \approx J_{3,9} \approx J_{7,8} \approx 5.5$, $J_{6,7} = 9.5 - 10.0$ Hz.

Nach Kurzwegdestillation ($80^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr) fällt 152 als farbloses Öl von intensivem Geruch nach "Schimmelpilzen" an. Im MS-Spektrum liefern die Peaks durch Cl- und HCl-Abspaltung sowie das $\text{C}_{10}\text{H}_8^+$ -Kation die stärksten Signale. Durch selektive Entkopplung lassen sich im ^1H - und ^{13}C -NMR alle Signale zuordnen.

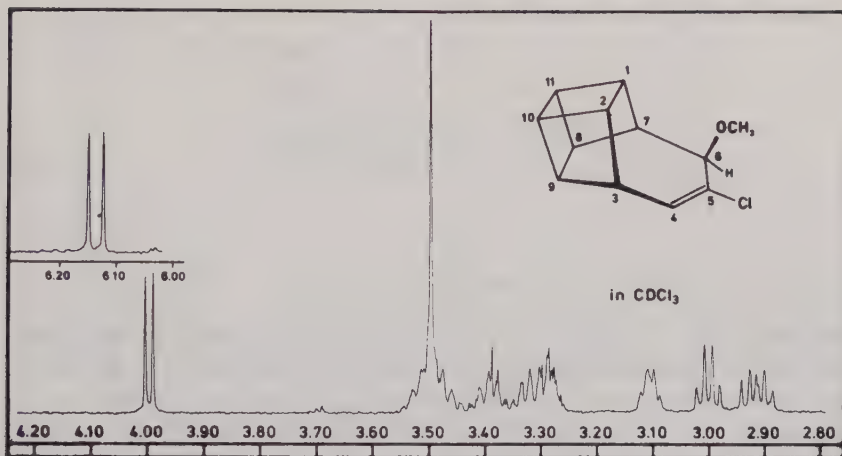


Abb. 79: 360 MHz-NMR-Spektrum von 151

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.91$ (br. dt, 3-H), 3.00 (br. q, 7-H), 3.11 (m, ein H), 3.25 - 3.55 (m, fünf H) (1-, 2-, 8-, 9-, 10-, 11-H), 3.50 (s, CH_3), 4.00 (d, 6-H), 6.14 (d, 4-H).-

$$J_{1,7} \approx J_{7,8} \approx 5, \quad J_{2,3} \approx J_{3,9} \approx 5.5, \quad J_{3,4} = 9.5,$$

$$J_{6,7} = 5.0 \text{ Hz.}$$

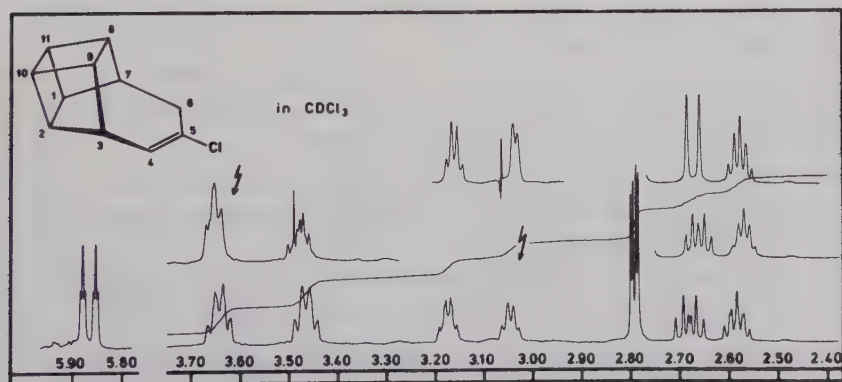
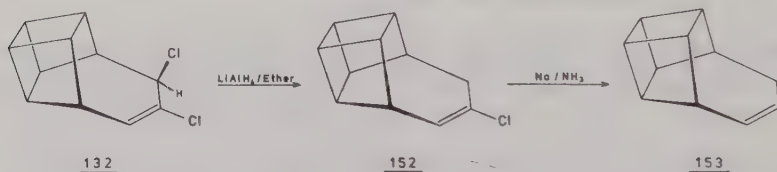


Abb. 80: 360 MHz-NMR-Spektrum von 152

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.59$ (br. tt, 7-H), 2.68 (br. td, 3-H), 2.79 (dd, 6-, 6'-H), 3.05 (br. q, 10-H), 3.18 (m, 11-H), 3.47 (br. q, 1-, 8-H), 3.64 (m, 2-, 9-H), 5.87 (td, 4-H). -
 $J_{1,7} \approx J_{7,8} \approx 5 - 5.5$, $J_{2,3} \approx J_{3,9} \approx 5.5$,
 $J_{3,4} = 9.0 - 9.5$, $J_{4,6} = 1.5 - 2.0$, $J_{6,7} = 3.5 - 4.0$ Hz.

Kap. 4.2 Halogenfreie Propenocuban-Derivate

Die Reduktion von 132 mit Na/fl. NH_3 liefert Propenocuban 153. Die niedrige Ausbeute um 40-50%, hoher Polymeranteil und nicht identifizierte Nebenprodukte bedingen, daß die Reaktionsfolge 132 $\rightarrow$ 152 $\rightarrow$ 153 trotz größerem Arbeits- und Zeitaufwand vorzuziehen ist:



153 fällt nach Kurzwegdestillation ($60^\circ\text{C}/15$ Torr) als farbloses Öl an. Im MS-Spektrum kann mit 5.4% rel. Intensität ein Molekülpeak registriert werden.

Eine vollständige Zuordnung aller Signale im $^1\text{H-NMR}$ ist durch selektive Entkopplung möglich. Mit Ausnahme der Brückenköpfe und C-10, -11 gelingt dies auch im $^{13}\text{C-NMR}$.

Durch katalytische Mengen an AgBF_4 in $\text{CDCl}_3/\text{Methanol}$ kann 153 zu dem ebenfalls noch unbekannten Propenosnouten innerhalb von 6 h bei 20°C isomerisiert werden.

Nach Sublimation bei $60^\circ\text{C}/15$ Torr wird 154 als wachsartiger Feststoff erhalten, der bereits bei $5-10^\circ\text{C}$ schmilzt.

Die Reduktion von 145 (Na/fl. NH_3) führt in knapp 80% zu dem halogenfreien Alkohol 155 (Schmp.: $38.5-39.5^\circ\text{C}$). Die beiden Olefine 5-H und 6-H weisen nahezu identische Verschiebung auf,

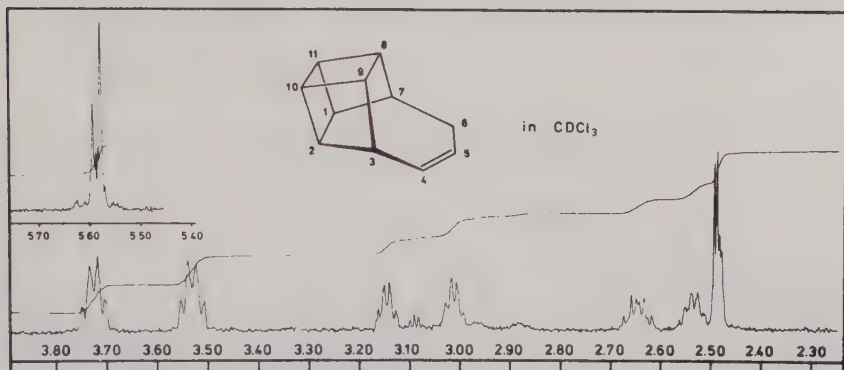


Abb. 81: 360 MHz-NMR-Spektrum von 153

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.49$ (m, CH_2), 2.54 (m, 7-H), 2.65 (m, 3-H), 3.01 (m, 10-H), 3.15 (m, 11-H), 3.53 (m, 1-,8-H), 3.72 (m, 2-,9-H), 5.59 (m, 4-,5-H).-

$J_{1,11} \approx J_{8,11} \approx J_{10,11} = 3 - 4$, $J_{2,3} \approx J_{3,9} = 5.0 - 5.5$ Hz.

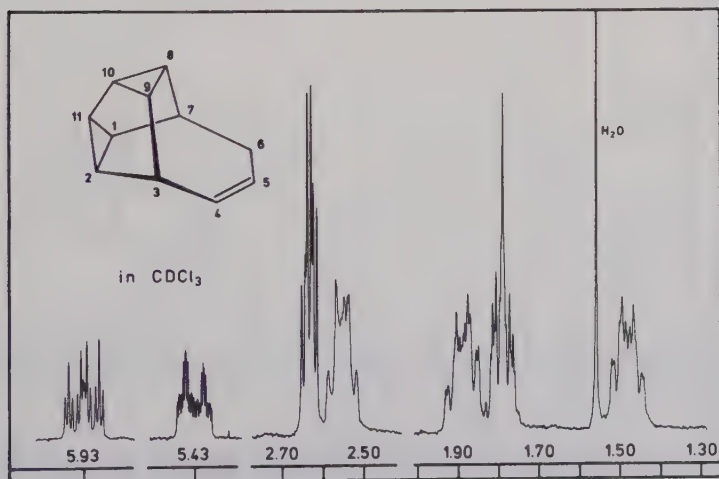


Abb. 82: 250 MHz-NMR-Spektrum von 154

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.48$ (m, 1-,8-H oder 2-,9-H), 1.79 (m, 10-,11-H), 1.89 (m, 2-,9-H oder 1-,8-H), 2.55 (m, 3-,7-H), 2.64 (dt, 6-,6'-H), 5.43 (ddtd *), 5-H), 5.93 (tdd, 4-H).-

*) Jeder Ast des Triplets eines Dubletts ist noch einmal zu einem Doppeldublett aufgespalten.

$J_{3,4} = 7.5$, $J_{3,5} \approx 1.5$, $J_{4,5} = 11.0$, $J_{4,6} = 2.0 - 2.5$,
 $J_{5,6} \approx J_{6,7} \approx 3.5$, $J_{5,7} \approx 1.0$ Hz.-

können jedoch durch die breite dd-Struktur des tieferen Signals aufgrund der $J_{5,6}$ - und $J_{6,7}$ -Kopplung zugeordnet werden.

Die OH-Schwingung im IR erscheint als breite Absorption bei $\tilde{\nu} \approx 3300 \text{ cm}^{-1}$.

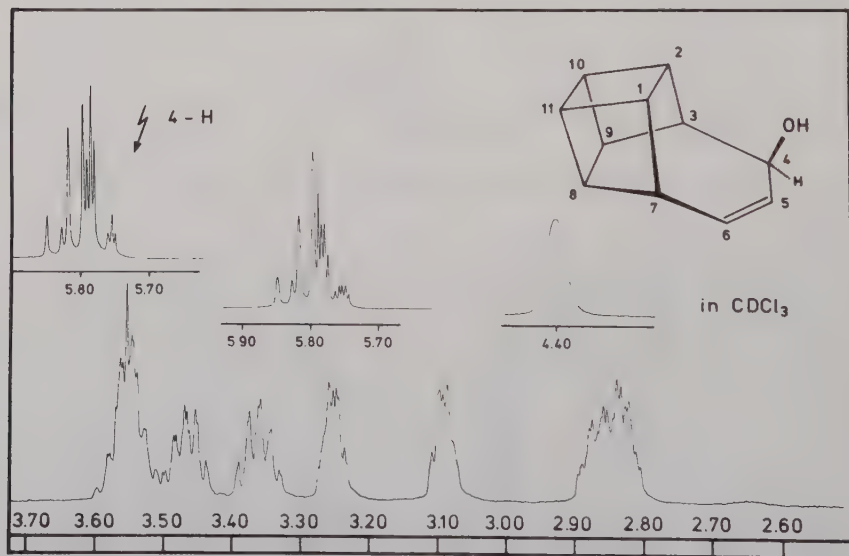


Abb. 83: 360 MHz-NMR-Spektrum von 155

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.60$ (br., OH), 2.80 - 2.90 (m, 3-,7-H), 3.09, 3.25 (m, 10-,11-H), 3.36, 3.47 (m, 2-,9-H ?),

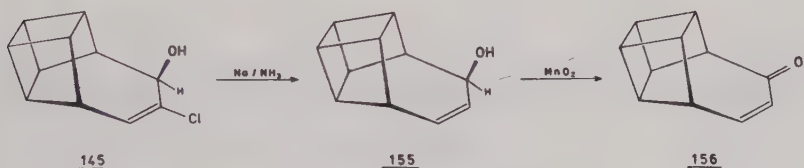
3.55 (m, 1-,8-H ?), 4.40 (m, 4-H), 5.78 (md, A-Teil eines AB-Systems, 5-H), 5.81 (br. dd, B-Teil eines AB-Systems, 6-H).-

$$J_{3,4} \approx 4.0, \quad J_{3,5} \approx 1.5 - 2.0, \quad J_{4,5} \approx 3.5,$$

$$J_{4,6} < 0.5, \quad J_{5,6} = 11.0, \quad J_{5,7} \approx 1.5 - 2.0,$$

$$J_{6,7} = 7.5 \text{ Hz.}$$

Unter analogen Bedingungen wie 145 + 150 liefert die Oxidation von 155 mit MnO_2 das Keton 156 (Schmp.: 42.5°C) in quantitativer Ausbeute.



Die Carbonyl-Schwingung im IR ist aufgespalten, $\tilde{\nu} = 1637$ und 1620 cm^{-1} . Durch den fehlenden Halogeneinfluß ist das β -ständige Olefin 6-H weniger stark tieffeld-verschoben als in 150 ($\Delta\delta = 0.41\text{ ppm}$).

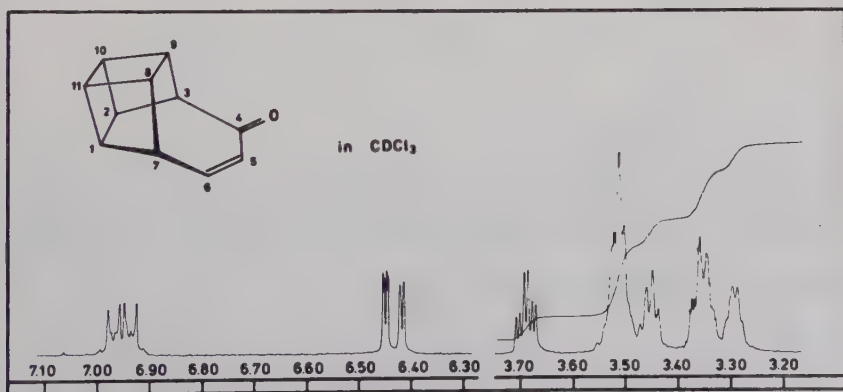


Abb. 84: 360 MHz-NMR-Spektrum von 156

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.30$ (m, 10-H oder 11-H), 3.36 (m, 1-,8-H), 3.45 (m, 11-H oder 10-H), 3.51 (m, 2-,7-,9-H), 3.69 (dt, 3-H), 6.43 (ddd, 5-H), 6.95 (m, 6-H).-

$J_{2,3} = J_{3,9} = 5.5$, $J_{3,5} = 2.5$, $J_{5,6} = 11.5$,

$J_{5,7} = 0.5 - 1.0$, $J_{6,7} \approx 7.0$ Hz.

Die Umsetzung von 156 mit Methylmagnesium-jodid liefert unter 1,2-Addition zu 87% das Carbinol 157 (Schmp.: $74-75^\circ\text{C}$). 157 muß sehr vorsichtig gehandhabt werden, da es leicht unter Wasserabspaltung in die exo-Methylen-Verbindung 158 übergeht:

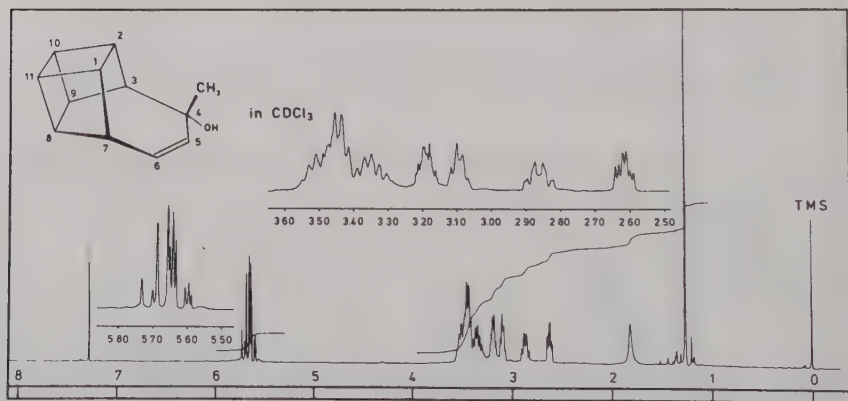
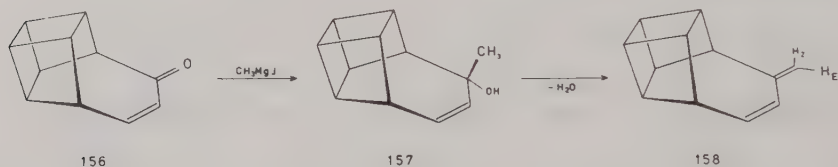


Abb. 85: 250 MHz-NMR-Spektrum von 157

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.26$ (s, CH_3), 1.81 (br., OH), 2.62 (dt, 3-H), 2.87 (m, 7-H), 3.09, 3.19 (m, 10-,11-H), 3.34 (m, ein H), 3.39 - 3.58 (m, drei H) (1-,2-,8-,9-H), 5.63 (td, A-Teil eines AB-Systems, 5-H), 5.70 (dd, B-Teil eines AB-Systems, 6-H).-

$$J_{2,3} \approx J_{3,9} = 5.0 - 5.5, \quad J_{3,5} = 2.5, \quad J_{5,6} = 11.0, \\ J_{5,7} = 2.0 - 2.5, \quad J_{6,7} = 7.5 \text{ Hz.}$$

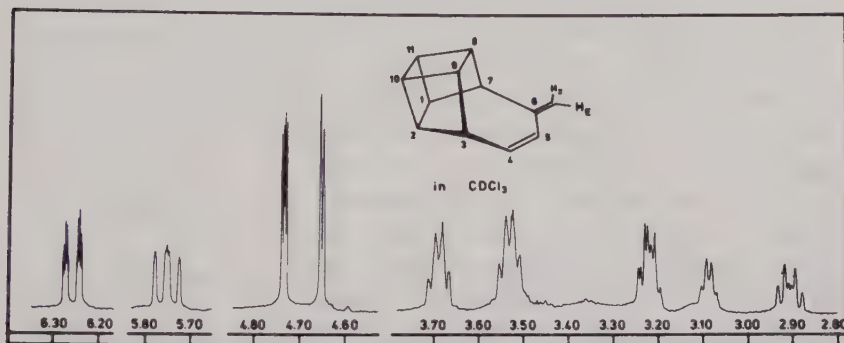


Abb. 86: 360 MHz-NMR-Spektrum von 158

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.91$ (br. td, 3-H), 3.09 (m, 10-H), 3.22 (m, 11-H), 3.23 (dt, 7-H), 3.53 (m, 1-,8-H), 3.69 (m, 2-,9-H), 4.65 (d, 12- H_E oder 12- H_Z), 4.73 (dd, 12- H_Z oder 12- H_E), 5.75 (br. dd, 4-H), 6.26 (md, 5-H).-

$$J_{1,7} = J_{7,8} = 5.5, \quad J_{2,3} = J_{3,9} = 5.5, \quad J_{3,4} = 8.5, \\ J_{4,5} = 11.0, \quad J_{5,7} = 2.0, \quad J_{4,12E} \text{ oder } J_{4,12Z} = 1.5, \\ J_{12E,12Z} = 2.5 \text{ Hz.}$$

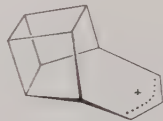
Dies kann bereits bei der Aufarbeitung der Grignard-Reduktion geschehen, sodaß 157 zuweilen nur zu 40-50% neben 158 erhalten wird. Auch beim Stehen einer CDCl_3 -Lösung von 157 bei 20°C findet allmählich Dehydratisierung statt.

158 liefert im MS-Spektrum einen intensiven Molekülpeak bei $m/e = 156$ (31.8%), der base-peak wird durch das C_7H_7^+ -Kation (Tropylium ?) bei $m/e = 91$ hervorgerufen.

Die Hydrolyse von 132 zu 145 liefert in geringen Mengen eine (oder mehrere) äußerst intensiv blau gefärbte Verbindung(en). Wird reines 145 in CDCl_3 -Lösung mit CF_3COOH versetzt, so setzt

nach wenigen s schwache Blaufärbung ein, die sich im Verlauf von 1-2 h zu einem tiefen Dunkelblau intensiviert. NMR-spektroskopisch läßt sich zuerst der protonierte Alkohol erkennen, der dann - über das Allylkation 146 ? - zu mehreren, spektroskopisch nicht identifizierbaren Verbindungen weiterreagiert. Nach anschließender MnO_2 -Oxidation hingegen lassen sich wieder 147 und 148 identifizieren (vgl. Fußnote S. 157).

Eine ähnliche säurekatalysierte Umlagerung scheint auch bei 155 abzulaufen. Protonierung führt zu einer Verfärbung nach Rosa. Die Untersuchungen über den Mechanismus der Umlagerung von 145 und 155 sind noch nicht abgeschlossen. In Zusammenarbeit mit Herrn Prof. Dr. H. VOLZ ³⁰²⁾ wurden die Verbin-



159

dungen 145, 150, 155, 156 und 157 in Mengen von 0.5-2.0 g hergestellt und erste ^1H -NMR-Tiefemperaturmessungen in supersaurem Milieu vorgenommen. Demnach können 150 und 156 als stabiles protoniertes Keton spektroskopisch identifiziert werden, wohingegen der NMR-Nachweis der Allylkationen 146 und 159 sowie deren Isomerisierungsprodukte noch aussteht.

Zusammenfassung:

Durch Substitution des allylischen Chloratoms in 132 lassen sich der Alkohol 145, das Methoxi-Derivat 151 und das Vinylchlorid 152 erhalten. 145 ist neben seinem Acetat 149 auch durch Oxidation zum Keton 150 charakterisiert.

Reduktion ($Na/fl. NH_3$) von 152 liefert den $C_{11}H_{12}$ -Kohlenwasserstoff 153, der mit $AgBF_4$ zu 154 isomerisiert. Aus 145 ist der halogenfreie Allylalkohol 155 zugänglich, der quantitativ zum Keton 156 oxidierbar ist.

In einer Grignard-Reaktion bildet sich aus 156 das säureempfindliche Methylcarbinol 157, dessen Dehydratisierung zum Dien 158 führt.

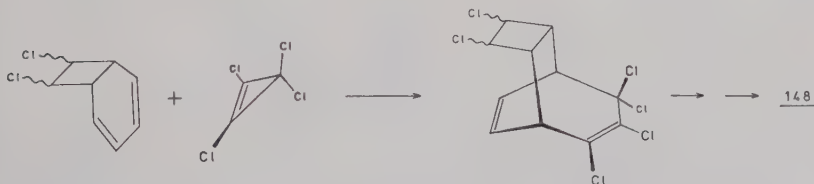
Kap. 5 Darstellung von Tricyclo[4.3.2.0^{2,5}]undeca-3,7,10-trien-Derivaten

Die gute Zugänglichkeit von Propencuban-Verbindungen wie 132 und dessen Folgeprodukte gab Anlaß zu der Überlegung, daß durch thermische oder Rh(I)-katalysierte Vierring-öffnungen Vertreter des Tricyclo[4.3.2.0^{2,5}]undeca-3,7,10-trien-Gerüsts 160 zugänglich sein sollten:



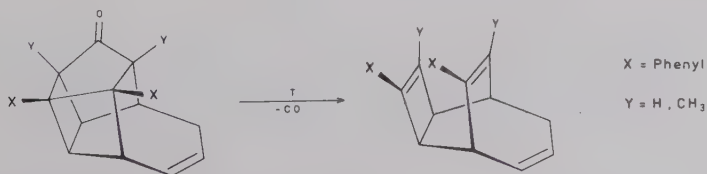
Derivate von 160 sind bislang auf drei Wegen dargestellt worden:

- 1) Diels-Alder-Addition von Cyclobutadien an Tropon ^{303,304}):
In 14% Ausbeute entsteht das Keton 148.
- 2) Diels-Alder-Addition von Tetrachlorcyclopropen an chloriertes COT ^{303,304}):



Nach reduktiver Chlor-Wasserstoff-Substitution wird 148 zu ca. 8% gebildet.

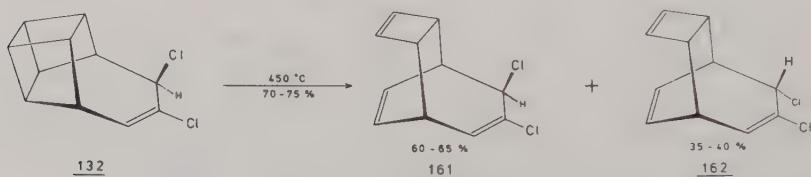
- 3) Decarbonylierung von Propenohomocubanon-Derivaten ³⁰⁵):



Diese Methode von T. MUKAI liefert allerdings nur Phenyl- und Methyl-substituierte Verbindungen.

Kap. 5.1 Gasphasenpyrolyse von 132

Die Gasphasenpyrolyse (450°C) von 132 ergibt die beiden Dichloride 161 und 162 in 70-75% Ausbeute. Daneben treten auch rußartige Zersetzungsprodukte, vermutlich durch HCl-Abspaltung, auf.



161 und 162 werden - allerdings weniger selektiv in deutlich niedrigerer Ausbeute (30-40%) - auch durch Gasphasenpyrolyse ($450-500^{\circ}\text{C}$) von 127 gebildet.

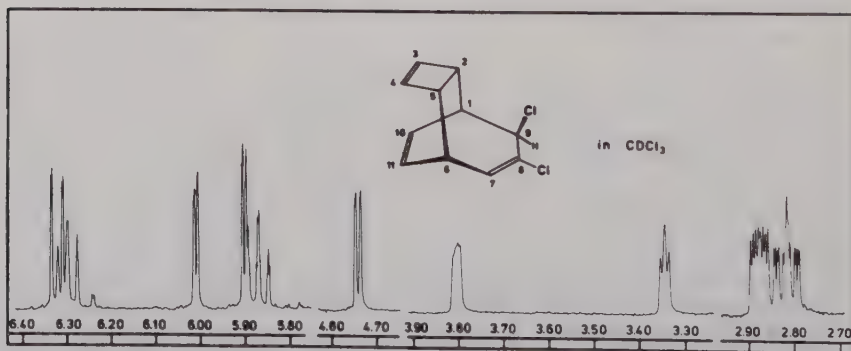


Abb. 87: 360 MHz-NMR-Spektrum von 161

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.82 (ddt, 6-H), 2.88 (ddd, 1-H), 3.35 (br. t, 5-H), 3.80 (m, 2-H), 4.74 (br. d, 9-H), 5.87 (mt, 10-H), 5.90 (br. d, 3-H oder 4-H), 6.01 (br. d,

4-H oder 3-H), 6.30 (br. t, 11-H), 6.32 (dd, 7-H).-

$J_{1,2} = 2.0$, $J_{1,9} = 4.0$, $J_{1,10} = 7.5$, $J_{1,11} < 0.5$,

$J_{2,3} \approx 0.5$, $J_{2,5} = 3.5 - 4.0$, $J_{3,4} = 3.5 - 4.0$,

$J_{4,5} \approx 0.5$, $J_{5,6} = 2.5$, $J_{6,7} = 9.0$, $J_{6,11} = 7.0 - 7.5$,

$J_{7,9} = 0.5 - 1.0$, $J_{10,11} \approx 8.5$ Hz.

Zusätzlich sind noch mehrere kleine Kopplungen von 0.5 - 1.0 Hz im Signal von 10-H ($J_{2,10}$ und/oder $J_{6,10}$?) vorhanden. Die Kopplung von 1.0 Hz im Signal von 6-H könnte von $J_{2,6}$ oder $J_{6,10}$ herrühren.

161 und 162 fallen nach säulenchromatographischer Trennung und Kurzwegdestillation ($60^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr) als hellgelbe Öle an und sollten wegen Zersetzlichkeit nur bei tiefen Temperaturen aufbewahrt werden.

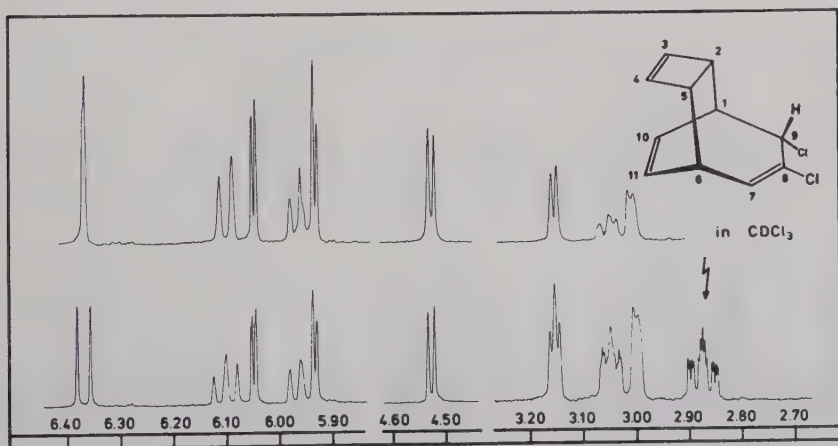


Abb. 88: 360 MHz-NMR-Spektrum von 162

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.88$ (ddt, 6-H), 3.00 (m, 2-H), 3.05 (m, 1-H), 3.16 (br. t, 5-H), 4.53 (br. d, 9-H), 5.93 (br. d, 3-H oder 4-H), 5.96 (br. t, 10-H), 6.05 (br. d, 4-H oder

3-H), 6.10 (br. t, 11-H), 6.37 (br. d, 7-H).-

$J_{1,2} = 2.0 - 2.5$, $J_{1,9} = 4.0 - 4.5$, $J_{1,10} = 7.5$,

$J_{2,3} \approx 0.5$, $J_{2,5} = 3.5 - 4.0$, $J_{3,4} = 2.5$,

$J_{4,5} \approx 0.5$, $J_{5,6} = 2.5$, $J_{6,7} = 9.0$, $J_{6,11} = 7.5$,

$J_{7,9} < 0.5$, $J_{10,11} \approx 8.5$ Hz.-

Im Signal von 10-H und 11-H ist mindestens noch eine kleine Kopplung (0.5 - 1.0 Hz) vorhanden, ev. $J_{1,11}$ und $J_{6,10}$. Die Kopplung von 1.0 Hz im Signal von 6-H könnte auch von $J_{2,6}$ herrühren.

Kap. 5.2 Gasphasenpyrolyse von 152

Die Pyrolyse von 152 unter gleichen Reaktionsbedingungen wie von 132 ergibt zu 89% 163 als farbloses Öl nach Kurzwegdestillation ($60^\circ\text{C}/10^{-1}$ Torr):

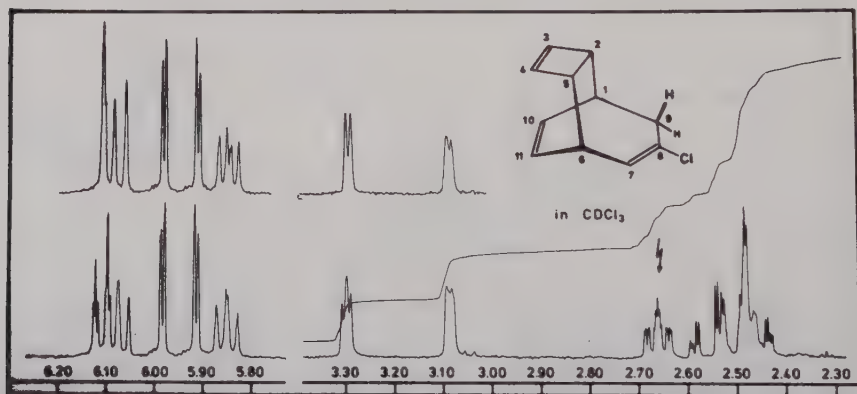


Abb. 89: 360 MHz-NMR-Spektrum von 163

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.47$ (ddd, A-Teil eines AB-Systems, 9- H_α oder 9- H_β), 2.48 (m, 1-H), 2.55 (ddd, B-Teil eines AB-Systems, 9- H_β oder 9- H_α), 2.66 (m, 6-H), 3.09 (m, 2-H), 3.30 (br. t, 5-H), 5.85 (br. t, 10-H), 5.91 (br. d, 4-H),

5.98 (dd, 3-H), 6.08 (br. t, 11-H), 6.11 (td, 7-H).-

$J_{1,2} \approx 2.0$, $J_{1,9\alpha} \approx 3.5$ oder 4.5 , $J_{1,9\beta} \approx 4.5$ oder

3.5 , $J_{1,10} \approx 7.0$, $J_{1,11(?)}$ < 0.5 , $J_{2,3} \approx 0.5$,

$J_{2,5} \approx 4.0$, $J_{2,10}$ < 0.5 , $J_{3,4} = 2.5 - 3.0$,

$J_{4,5}$ < 0.5 , $J_{5,6} = 2.5$, $J_{6,7} = 8.5 - 9.0$,

$J_{6,10} = 0.5 - 1.0$, $J_{6,11} = 7.5$, $J_{7,9\alpha} \approx J_{7,9\beta} \approx 1.5$,

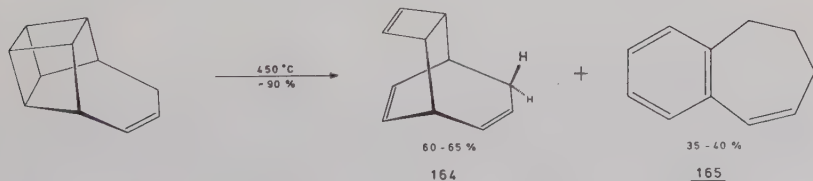
$J_{9\alpha,9\beta} = 18.5$, $J_{10,11} = 8.0 - 8.5$ Hz.

Wie 152 aus 132 durch LAH-Reduktion erhältlich ist, lassen sich auch 161 und 162 in 163 überführen (80-85%). Aufgrund der weniger selektiven thermischen Reaktion 132 $\rightarrow$ 161 + 162 ist jedoch die Reaktionsfolge 152 $\rightarrow$ 163 vorzuziehen.

Die Rh-katalysierte Umwandlung 152 $\rightarrow$ 163 gelingt lediglich mit 137 (CDCl_3 , 12 d, $55-60^\circ\text{C}$) zu ca. 90%: 136 liefert selbst nach 2 w nur ca. 5% 163.

Kap. 5.3 Gasphasenpyrolyse von 153

Die thermische Vierringspaltung (Gasphase, 450°C) führt zu einem Gemisch aus dem $\text{C}_{11}\text{H}_{12}$ -Stammkohlenwasserstoff 164 und 6,7-Dihydro-5H-benzocyclohepten 165:



Da beide Isomere gaschromatographisch (OV 17, 130°C) getrennt werden müssen, ist die präp. Anwendbarkeit dieses Zuganges zu 164 stark eingeschränkt.

Wie ein Thermolyse-Kontrollversuch mit GC-reinem 164 gezeigt hat, ist 165 ein Folgeprodukt von 164. Es entsteht vermutlich über eine primäre 1,3-Verschiebung.

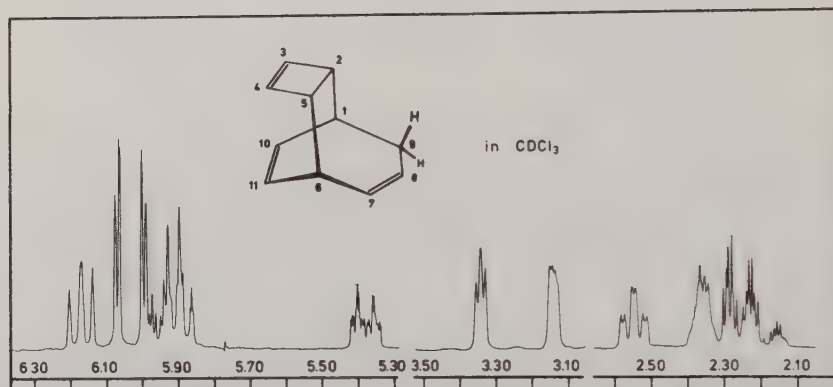


Abb. 90: 250 MHz-NMR-Spektrum von 164

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.20 (md, A-Teil eines AB-Systems, 9- H_α oder 9- H_β), 2.32 (md, B-Teil eines AB-Systems, 9- H_β oder 9- H_α), 2.36 (m, 1-H), 2.55 (br. dt, 6-H), 3.14 (m, 2-H), 3.34 (br. t, 5-H), 5.38 (ttd *), 8-H), 5.90 (br. t, 10-H), 5.94 (m, 7-H), 6.00 (br. d, 4-H), 6.07 (dd, 3-H), 6.18 (br. dd, 11-H).-

*) Durch zwei annähernd gleichgroße Kopplungen ist das Triplet eines großen Dubletts noch einmal zu einem Triplet aufgespalten.

$J_{1,2} \approx 2.0$, $J_{1,8} = 0.5 - 1.0$, $J_{1,9\alpha} \approx J_{1,9\beta} \approx 3.5$,
 $J_{2,3} = 0.5 - 1.0$, $J_{2,5} = 4.0$, $J_{2,10} < 0.5$,
 $J_{3,4} = 3.0$, $J_{4,5} \approx 0.5$, $J_{5,6} = 2.5$, $J_{5,11} < 0.5$,
 $J_{6,7} \approx 7.0$, $J_{6,8} = 0.5 - 1.0$, $J_{6,10(?) } = 1.0$,
 $J_{6,11} \approx 8.0$, $J_{7,8} = 11.0$, $J_{7,9\alpha} \approx J_{7,9\beta} \approx 2.0$,
 $J_{8,9\alpha} \approx J_{8,9\beta} \approx 3.5$, $J_{10,11} = 8.5 - 9.0 \text{ Hz}$.

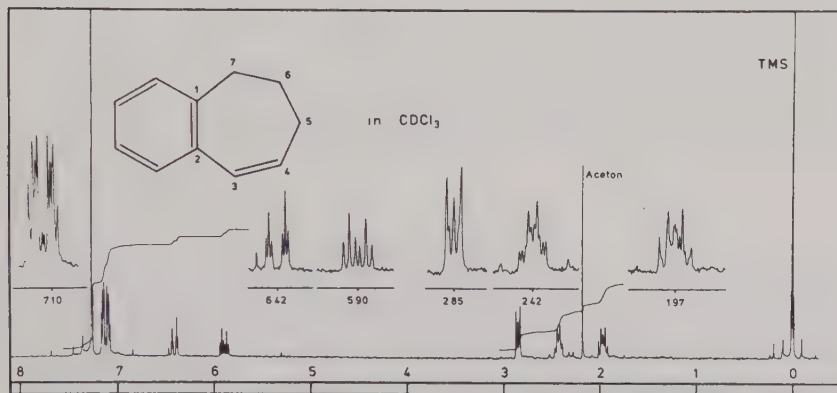
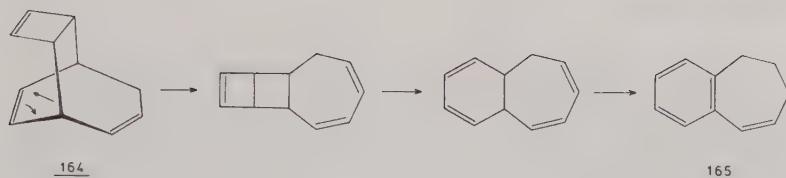


Abb. 91: 250 MHz-NMR-Spektrum von 165

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.97 (m, 6-H), 2.42 (m, 5-H), 2.85 (m, 7-H), 5.90 (td, 4-H), 6.42 (td, 3-H), 7.10, 7.15 (m, o-,m-Aromaten).-

$$J_{3,4} = 12.0, \quad J_{3,5} = 2.0, \quad J_{4,5} = 4.5 \text{ Hz.}$$

Die Rh-katalysierte Umwandlung 153 $\rightarrow$ 164 ist weder mit 136 noch mit 137 zu bewerkstelligen. Die präp. beste Darstellungsmöglichkeit für 164 ist demnach die Reduktion von 163 mit Na/fl. NH_3 . Nach Kurzwegdestillation ist 164 nahezu GC-rein zu 65-70% erhältlich. Die Reduktion von 161 + 162 verläuft erwartungsgemäß mit geringerer Ausbeute (40-45%) und weniger selektiv.

164 ist somit über diese Synthesesequenz 116 $\rightarrow$ 127 $\rightarrow$ 132 $\rightarrow$ 152 $\rightarrow$ 163 $\rightarrow$ 164 am besten darstellbar.

Zusammenfassung:

Durch die thermische Cyclobutanspaltung in den Verbindungen 132, 152 und 153 ist ein neuer Zugang zu dem System 160 entwickelt worden. Erstmals wurden so die Verbindungen 161, 162, 163 und 164 dargestellt.

Aufgrund des kürzeren Zeitbedarfs sind die thermischen Reaktionen den Rh-katalysierten Umsetzungen vorzuziehen.

Im Vergleich zu den bisherigen Synthesen des Systems 160 stellt der neue Weg über Basketen jedoch lediglich eine Ergänzung mit vergleichbaren Gesamtausbeuten dar.

D. NOMENKLATUR POLYCYCLISCHER RINGSYSTEME

=====

Zur Benennung polycyclischer Ringsysteme wird die Baeyer-Nomenklatur herangezogen, die in den IUPAC-Regeln verbindlich festgelegt ist. Ziel ist es, durch die sukzessive Anwendung dieser Regeln auf eindeutige Weise den Namen einer Verbindung zu erhalten. Ohne alle Regeln explizit aufzuführen, sei hier nur auf die letzten Abschnitte verwiesen:

Rule 32.21 - When there is a choice, the following criteria are considered in turn until a decision is made:

(a) The main ring shall contain as many carbon atoms as possible, two of which must serve as bridgeheads for the main bridge.

(b) The main bridge shall be as large as possible.

(c) The main ring shall be divided as symmetrically as possible by the main bridge.

(d) The superscripts locating the other bridges shall be as small as possible (in the sense indicated in Rule A-2.2).

Bei einigen Verbindungen des Typs Bishomocuban, Propenocuban, Bishomosnoutan und Propenosnoutan ist eine Namensgebung aufgrund übergeordneter Regeln nicht möglich, sodaß Regel 32.21 (d) zur Anwendung kommen muß. Ihre Formulierung kann jedoch zu mehreren Deutungsmöglichkeiten Anlaß geben, da die 'superscripts' Zahlenpaare bilden und nicht näher erläutert ist, wie Regel A-2.2, die sich auf acyclische Verbindungen bezieht, anzuwenden ist.

Rule A-2.2 - The longest chain is numbered from one end to the other by arabic numerals, the direction being so chosen as to give the lowest numbers possible to the side chains. When series of locants containing the same number of terms are compared term by term, that series is "lowest" which contains the lowest number on the occasion of the first difference. This principle is applied irrespective of the nature of the substituents.

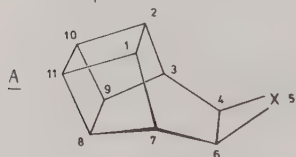
Um trotzdem die genannten Systeme eindeutig benennen zu können, wurde das folgende, von 'Chemical Abstracts' angewendete Verfahren übernommen.³⁰⁶⁾, das in die nächste Fassung der IUPAC-Regeln eingehen wird:

1) Alle 'superscripts' einer Bezeichnungsform werden nach ansteigender Größe geordnet, unabhängig davon, an welcher Stelle sie aufgeführt werden.

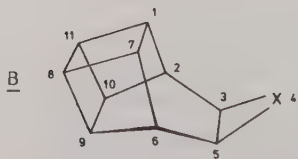
2) Die 'superscripts' der zur Auswahl stehenden Bezifferungsweisen werden Zahl um Zahl verglichen.

Der richtige Name ist derjenige, wo an der Stelle der ersten Abweichung die kleinere Zahl steht.

Beispiel:



(5-Hetero)-pentacyclo[5.4.0.0^{2,10}.0^{3,9}.0^{4,6}.0^{8,11}]undecan



(4-Hetero)-pentacyclo[5.4.0.0^{2,10}.0^{3,5}.0^{6,9}.0^{8,11}]undecan

1) Anordnen der 'superscripts' nach steigender Größe:

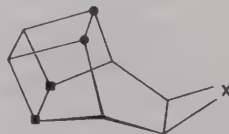
A : 2 , 3 , 4 , 6 , 8 , 9 , 10 , 11

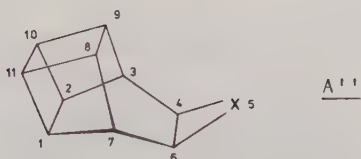
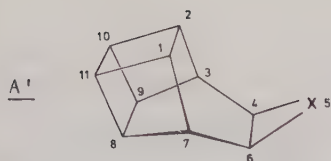
B : 2 , 3 , 5 , 6 , 8 , 9 , 10 , 11

2) A ist die richtige Bezeichnungsweise, da an der Stelle der ersten Abweichung im 3. Term gilt: 4 < 5.

Bei etlichen Verbindungen des Käfig-Typs tritt noch eine Problematik auf, die von den IUPAC-Regeln bisher nicht erfaßt wird:

Die markierten Positionen sind nicht äquivalent und können beispielsweise NMR-spektroskopisch unterschieden werden. Die korrekte Numerierungsweise A kann auf zwei "spiegelbildliche" Arten angewendet werden:





Bei A' sind die kleineren Positionsziffern 1 und 2 synständig zum Dreiring, bei A'' die größeren Positionen 8 und 9.

Um eine Entscheidung zwischen diesen stereoisomeren Formen der Bezifferung zu treffen, wird folgende Regelung vorgeschlagen:

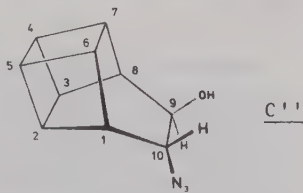
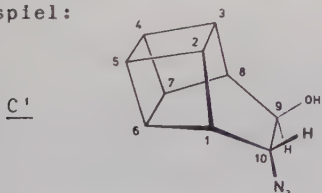
1) Diejenige Bezifferungsweise wird vorgezogen, bei der die kleineren Positionsnummern synständig zu dem Dreiring sind, d.h. Bezeichnung A'.

2) In den Fällen, wo die Asymmetrie durch Substituenten hervorgerufen wird (der Dreiring ist bei A Bestandteil des Hauptringes), soll so verfahren werden:

(α) : Diejenigen Substituenten, die aufgrund übergeordneter Nomenklatur-Regeln die kleinstmögliche Position einnehmen, sollen zur Entscheidung herangezogen werden.

(β) : Derjenige Substituent, der gemäß der Cahn-Ingold-Prelog'schen Prioritätsreihe (R/S-Nomenklatur) die höhere Priorität hat, soll synständig zur kleineren Positionsziffer sein.

Beispiel:



In beiden Fällen : DL-trans-10-Azido-pentacyclo[4.4.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]decan-9-ol.

C' wird der Vorzug gegeben, da an C-9 (9 < 10, Alkoholfunktion möglichst kleine Positionsnummer) der OH-Substituent, dem eine höhere Priorität als dem Wasserstoff H zukommt, synständig zur Position 3 ist (C'' : OH synständig zu Position 7).

E. A P P E N D I X

=====

Computer finden in vielen Bereichen der Chemie zunehmende Verwendung. Ihre Einsatzmöglichkeiten seien an einigen Stichworten verdeutlicht: Quantentheoretische Molekülberechnungen, Aufnahme und Simulation von NMR-Spektren, Auswertung von Beugungsdiagrammen zur Röntgenstrukturanalyse, Literaturerfassung, Syntheseplanung und automatisierte Analytik. Abgesehen von div. Routineuntersuchungen im Bereich der analytischen Chemie ist die Bedienung und Benutzung der Computer in den obengenannten Bereichen Spezialisten vorbehalten.

Zu den wichtigsten mathematischen Operationen eines präparativ tätigen Chemikers gehören im "Laboralltag" stöchiometrische Probleme. Hier kann die Verwendung eines programmierbaren Tischrechners eine beträchtliche Zeit- und Arbeitsersparnis bedeuten. Für das Modell HP-97 (224 Programmschritte, Programmmodus: Umgekehrte Polnische Notation UPN) der Fa. Hewlett-Packard wurden im Rahmen der vorliegenden Dissertation einige Programme erstellt, die im folgenden besprochen werden.

1) Programm "M o l e k u l a r g e w i c h t"

In Anbetracht experimenteller Ungenauigkeiten genügt für viele stöchiometrische Berechnungen eine Molekulargewichtsabschätzung unter Zugrundelegung gerundeter Atomgewichte (z.B. AG (Kohlenstoff) = 12, AG (Stickstoff) = 14). Eine genauere MG-Bestimmung ist erforderlich für gewisse wissenschaftliche Zeitschriften (z.B. Chemische Berichte), die auf eine Dezimalstelle gerundete Werte verlangen.

Im Programm "Molekulargewicht" sind 22 häufig vorkommende Elemente aufgenommen; da die exakten Atomgewichte viel Programmspeicherplatz beanspruchen, z.B. Kohlenstoff (AG(Kohlenstoff) = 12.01115) 8 Speicherplätze, muß das Programm auf die wichtigsten Elemente beschränkt werden.

Der HP-97 besitzt 15 Hauptregisterspeicher und 10 Sekundärregisterspeicher, die einer direkten Adressierung nicht zugänglich sind. Das Programm "Molekulargewicht" ist nun so konzipiert, daß zu Beginn der Dateneingabe ein Löschmodprogramm gestartet werden muß (Drücken der Programmtaste A), sodaß der Inhalt sämtlicher Haupt- und Sekundärspeicherregister mit Null überschrieben wird. Sodann erfolgt die Dateneingabe, indem von der betrachteten Verbindung die Zahl der Atome eines jeden Elementes in beliebiger Reihenfolge (gemäß Betriebsanleitung) in die zugehörigen Haupt- und Sekundärspeicher eingetastet wird. Folgende Elemente sind folgenden Speichern zugeordnet:

Element	C	H	N	O	P	S	F	Cl	Br	J	B	Al	Li	Mg	Si
H.-Speicher	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	A	B	C	D	E

Element	Na	Se	Fe	Co	Rh	Cu	Ag
S.-Speicher	1	2	3	4	5	6	7

Die Programmausführung wird über die Programmtaste B ausgelöst, das berechnete Molekulargewicht wird zunächst gerundet auf 1 Dezimalstelle, sodann gerundet auf 3 Dezimalstellen ausgedruckt.

2) Programm "Elementaranalyse I"

Dieses Programm dient zur Berechnung der prozentualen Zusammensetzung einer gegebenen Verbindung, überdies wird noch das Molekulargewicht ausgerechnet. Da für Rechenschritte mehr Programmspeicherplätze beansprucht werden, kann dieses Programm nur für solche Verbindungen verwendet werden, die aus den 15 Elementen aufgebaut sind, die den Hauptspeicherplätzen zugeordnet sind.

Nach Auslösen des Löschmodprogramms (Taste A) werden, wie beim Programm "Molekulargewicht" ausgeführt, die Atomanzahl eines jeden Elementes in den zugehörigen Speicher eingegeben und mit Taste B die Programmausführung gestartet. Nach Ausdrucken des Molekulargewichtes (1 und 3 Dezimalstellen) erfolgt die Auflistung des prozentualen Anteils eines jeden Elementes (unabhängig von der Reihenfolge der Eingabe) immer in der

Reihenfolge der Speicher 1, 2, 3...9, 0, A, B, C, D, E.
Alle Prozentangaben sind auf 2 Dezimalstellen gerundet.
Die Nullwerte (0.00) von all den Elementen, die in der betreffenden Molekel nicht vorkommen, werden nicht ausgedruckt.

3) Programm "Elementaranalyse II"

In der Regel gestatten die derzeit zur Verfügung stehenden spektroskopischen Methoden (^1H - und ^{13}C -NMR, MS, IR, UV) mit hoher Sicherheit, die Struktur einer neuen chemischen Verbindung abzusichern. In Ergänzung dieser Methoden erfolgt noch eine elementanalytische Bestimmung, deren Übereinstimmung innerhalb gewisser Fehlergrenzen eine zusätzliche Bestätigung mitsichbringt. Abweichungen der experimentellen Analysendaten von den errechneten können auf einer Fehlinterpretation des spektroskopischen Datenmaterials unter Annahme einer falschen Struktur abweichender stöchiometrischer Zusammensetzung beruhen.

Das Programm "Elementaranalyse II" errechnet aus den prozentualen Daten eines jeden Elementes die kleinstmögliche Summenformel einer Verbindung. Auch hier erfolgt unabhängig von der Dateneingabe der Datenausdruck (Zahl der Atome jedes Elements) in der Speicherreihenfolge. Da in die Rechnung keine Angaben über das Molekulargewicht eingehen, muß anschließend noch u.U. mit einer kleinen ganzen Zahl (2,3..) multipliziert werden.

4) Programm "Freie Aktivierungs- enthalpie"

Die mathematische Beschreibung für chemische Reaktionen, die dem Zeitgesetz 1. Ordnung gehorchen, ist relativ einfach. Nach den bisherigen Erfahrungen laufen die $\sigma \longrightarrow \pi$ -Isomerisierungen der cis-Tris- σ -homobenzol-Verbindungen, sofern bei erhöhter Temperatur sich keine Nebenreaktionen, z.B. mit dem Lösungsmittel, störend bemerkbar machen, nach 1. Ordnung ab. Der Vergleich der experimentell ermittelten Reaktionsparameter (Aktivierungsgrößen) mit den abgeschätzten Werten unter

Zugrundelegung eines Mechanismus mit radikalischen bzw. ionischen Zwischenstufen ist bedeutungsvoll für die Einordnung dieser Reaktionen als konzertierte Prozesse mit homoaromatischem Übergangszustand. Die Berechnung der freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ bei einer gegebenen Temperatur T für eine Reaktion 1. Ordnung erfolgt nach der Gleichung:

$$\Delta G^\ddagger = RT(\ln k_B T/h - \ln k)$$

R = ideale Gaskonstante = $1.9872 \cdot 10^{-3}$ [Kcal·K⁻¹·mol⁻¹]

k_B = Boltzmann-Konstante

h = Planck-sches Wirkungsquantum

$k_B/h = 2.08327 \cdot 10^{10}$ [K⁻¹·s⁻¹]

k = Geschwindigkeitskonstante [s⁻¹]

Mit Hilfe des Programms "Freie Aktivierungsenthalpie" ist es möglich, jede der Größen $\Delta G^\ddagger$, T und k (bzw. $t_{1/2}$) zu berechnen, sofern die anderen 2 Größen bekannt sind.

Folgende Berechnungen sind also möglich:

a) Berechnung von $\Delta G^\ddagger$:

Nach Eingabe der Temperatur in [°C] über Programmtaste B oder wahlweise in [K] über Taste b und Eingabe von $t_{1/2}$ in [min] über C oder wahlweise k in [s⁻¹] über c erfolgt nach Drücken der Taste A die Berechnung von $\Delta G^\ddagger$.

b) Berechnung von T :

Die Freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ wird in [Kcal·mol⁻¹] über A oder in [kJ·mol⁻¹] über a eingegeben, $t_{1/2}$ oder k über C bzw. c; die Programmauslösung wird durch B vorgenommen.

c) Berechnung von $t_{1/2}$ bzw. k :

Je nach Dimension Eingabe von $\Delta G^\ddagger$ über A oder a, ebenso Eingabe von T über B oder b. Tastendruck C führt zur Programmausführung.

Unabhängig von der Art und Dimension der eingegebenen bzw. berechneten Größen enthält der Datenausdruck immer folgende Informationen: $\Delta G^\ddagger$ in [Kcal·mol⁻¹] und $\Delta G^\ddagger$ in [kJ·mol⁻¹], T in [K] und [°C] sowie $t_{1/2}$ in [min], $t_{1/2}$ umgerechnet in die Form [Stunden.Minuten.Sekunden] und k [s⁻¹]. Somit ist auch

jederzeit noch eine Kontrolle über die eingetasteten Daten möglich und eine Umwandlung in andere Dimensionen entfällt.

Anmerkung: In vorstehender Gleichung läßt sich T explizit nicht durch $\Delta G^\ddagger$ und k (bzw. $t_{1/2}$) ausdrücken. Setzt man aber

$$\frac{k_B}{h \cdot k} \cdot T = S = 2.08327 \cdot 10^{10} \cdot \frac{T}{K} \quad \text{und} \quad Q = \frac{\Delta G^\ddagger \cdot k_B}{R \cdot k \cdot h}$$

so gelingt die Umwandlung in folgende Form: $S = \frac{Q}{\ln S}$

Da für die physikalisch sinnvollen in Frage kommenden Größen von $\Delta G^\ddagger$ und k und einen Anfangswert von $T_0 = 300 \text{ [K]}$ nach Einsetzen von k_B , h und R immer die Konvergenzbedingung

$$\frac{Q}{S \cdot (\ln S)^2} \leq \delta < 1$$

erfüllt ist, gelingt es die Größe S durch ein Iterationsverfahren so anzunähern, daß S_{i+1} und S_i bis in der 10. Stelle hinter dem Komma übereinstimmen:

$$S_0 = T_0 \cdot \frac{k_B}{h \cdot k} = 300 \cdot \frac{k_B}{h \cdot k} \quad ; \quad S_1 = \frac{Q}{\ln S_0} \quad ; \quad S_2 = \frac{Q}{\ln S_1} \quad \dots$$

$$\text{Allgemein :} \quad S_{i+1} = \frac{Q}{\ln S_i}$$

Nach hinreichend genauer Berechnung von S ($= S_{i+1}$) kann nun auch, da k bekannt ist, die Temperatur errechnet werden.

Die Programmiermöglichkeiten des HP-97 mit automatischem Dateneingabe-Flag ermöglichen die Doppelfunktion der Tasten A, B und C. Einerseits können Dateneingaben gemacht werden, die umgeformt und abgespeichert werden, andernfalls kann die Programmausführung zur Berechnung einer 3. Größe ausgelöst werden, sofern schon zwei Größen eingegeben wurden.

Programm "M o l e k u l a r g e w i c h t"

001	*LCL	057	7	113	8	169	5
002	CLRG	058	3	114	1	170	6
003	P2S	059	8	115	1	171	x
004	CLRS	060	x	116	x	172	+
005	P2S	061	+	117	+	173	RCL3
006	0	062	RCL6	118	RCLB	174	5
007	ENT↑	063	3	119	2	175	5
008	ENT↑	064	2	120	6	176	.
009	ENT↑	065	.	121	.	177	8
010	RTN	066	0	122	9	178	4
011	*LCLB	067	6	123	8	179	7
012	RCL1	068	4	124	1	180	x
013	1	069	x	125	5	181	+
014	2	070	+	126	x	182	RCL4
015	.	071	RCL7	127	+	183	5
016	0	072	1	128	RCLC	184	8
017	1	073	8	129	6	185	.
018	1	074	.	130	.	186	9
019	1	075	9	131	9	187	3
020	5	076	5	132	3	188	3
021	x	077	8	133	9	189	.
022	RCL2	078	4	134	x	190	+
023	1	079	x	135	+	191	RCL5
024	.	080	+	136	RCLD	192	1
025	0	081	RCL8	137	2	193	0
026	0	082	3	138	4	194	2
027	7	083	5	139	.	195	.
028	9	084	.	140	3	196	9
029	7	085	4	141	1	197	0
030	x	086	5	142	2	198	5
031	+	087	3	143	x	199	x
032	RCL3	088	x	144	+	200	+
033	1	089	+	145	RCLF	201	RCL6
034	4	090	RCL9	146	2	202	6
035	.	091	7	147	8	203	3
036	0	092	9	148	.	204	.
037	0	093	.	149	0	205	5
038	6	094	5	150	8	206	4
039	7	095	0	151	6	207	x
040	x	096	9	152	x	208	+
041	+	097	x	153	+	209	RCL7
042	RCL4	098	+	154	P2S	210	1
043	1	099	RCL0	155	RCL1	211	0
044	5	100	1	156	2	212	7
045	.	101	2	157	2	213	.
046	9	102	6	158	.	214	8
047	9	103	.	159	9	215	7
048	9	104	5	160	8	216	x
049	4	105	0	161	9	217	+
050	x	106	4	162	8	218	P2S
051	+	107	x	163	x	219	DSP1
052	RCL5	108	+	164	+	220	PRTX
053	3	109	RCLA	165	RCL2	221	DSP3
054	0	110	1	166	7	222	PRTX
055	.	111	0	167	8	223	SPC
056	9	112	.	168	.	224	RTN

Programm "Elementaranalyse I"

001	*LBLA	057	3	113	9	169	DSP1
002	CLRG	058	0	114	0	170	PRTX
003	P2S	059	.	115	4	171	DSP3
004	CLRG	060	9	116	x	172	PRTX
005	P2S	061	7	117	STO0	173	DSP2
006	0	062	3	118	+	174	SPC
007	ENT↑	063	0	119	RCL4	175	EEX
008	ENT↑	064	x	120	1	176	2
009	ENT↑	065	STO5	121	0	177	÷
010	RTN	066	+	122	.	178	STO1
011	*LBLB	067	RCL6	123	0	179	RCL1
012	RCL1	068	. 3	124	1	180	GSB1
013	1	069	2	125	1	181	RCL2
014	2	070	.	126	x	182	GSB1
015	.	071	0	127	STO4	183	RCL3
016	0	072	6	128	+	184	GSB1
017	1	073	4	129	RCL6	185	RCL4
018	1	074	x	130	2	186	GSB1
019	1	075	STO6	131	6	187	RCL5
020	5	076	+	132	.	188	GSB1
021	x	077	RCL7	133	9	189	RCL6
022	STO1	078	1	134	0	190	GSB1
023	RCL2	079	0	135	1	191	RCL7
024	1	080	.	136	5	192	GSB1
025	.	081	9	137	x	193	RCL8
026	0	082	9	138	STO6	194	GSB1
027	0	083	8	139	+	195	RCL9
028	7	084	4	140	RCL0	196	GSB1
029	9	085	x	141	6	197	RCL0
030	7	086	STO7	142	.	198	GSB1
031	x	087	+	143	9	199	RCL4
032	STO2	088	RCL8	144	7	200	GSB1
033	+	089	3	145	9	201	RCL8
034	RCL3	090	5	146	x	202	GSB1
035	1	091	.	147	STO0	203	RCL0
036	4	092	4	148	+	204	GSB1
037	.	093	5	149	RCL0	205	RCL0
038	0	094	3	150	2	206	GSB1
039	0	095	x	151	4	207	RCL0
040	0	096	STO8	152	.	208	GSB1
041	7	097	+	153	3	209	SPC
042	x	098	RCL9	154	1	210	SPC
043	STO3	099	7	155	2	211	SPC
044	+	100	9	156	x	212	*LBL1
045	RCL4	101	.	157	STO0	213	RCL1
046	1	102	9	158	+	214	÷
047	5	103	0	159	RCL0	215	X>0?
048	.	104	5	160	2	216	PRTX
049	9	105	x	161	0	217	RTN
050	9	106	STO9	162	.	218	RTN
051	9	107	+	163	0	219	R/S
052	4	108	RCL0	164	0		
053	x	109	1	165	6		
054	STO4	110	2	166			
055	+	111	6	167	STO0		
056	RCL5	112	.	168	+		

Programm "Elementaranalyse II"

001	*LBLA	057	RCL5	113	.	169	STOE
002	CLRG	058	3	114	9	170	RCL1
003	P+S	059	0	115	0	171	GSB2
004	CLRG	060	.	116	4	172	RCL2
005	P+S	061	9	117	GSB1	173	GSB2
006	0	062	7	118	X*Y	174	RCL3
007	ENT↑	063	3	119	STO0	175	GSB2
008	ENT↑	064	8	120	RCLA	176	RCL4
009	ENT↑	065	GSB1	121	1	177	GSB2
010	RTN	066	X*Y	122	0	178	RCL5
011	*LBLB	067	STO5	123	.	179	GSB2
012	RCL1	068	RCL6	124	8	180	RCL6
013	1	069	3	125	1	181	GSB2
014	2	070	2	126	1	182	RCL7
015	.	071	.	127	GSB1	183	GSB2
016	0	072	0	128	X*Y	184	RCL8
017	1	073	6	129	STO4	185	GSB2
018	1	074	4	130	RCLB	186	RCL9
019	1	075	GSB1	131	2	187	GSB2
020	5	076	X*Y	132	6	188	RCL0
021	÷	077	STO6	133	.	189	GSB2
022	STO1	078	RCL7	134	9	190	RCL4
023	STO1	079	1	135	8	191	GSB2
024	RCL2	080	8	136	1	192	RCL6
025	1	081	.	137	5	193	GSB2
026	.	082	9	138	GSB1	194	RCLC
027	0	083	9	139	X*Y	195	GSB2
028	0	084	8	140	STOB	196	RCLD
029	7	085	4	141	RCLC	197	GSB2
030	9	086	GSB1	142	6	198	RCL6
031	7	087	X*Y	143	.	199	GSB2
032	GSB1	088	STO7	144	9	200	SPC
033	X*Y	089	RCL8	145	3	201	SPC
034	STO2	090	3	146	9	202	RTN
035	RCL3	091	5	147	GSB1	203	*LBL1
036	1	092	.	148	X*Y	204	÷
037	4	093	4	149	STOC	205	RCL1
038	.	094	5	150	RCLD	206	X*Y?
039	0	095	3	151	2	207	RTN
040	0	096	GSB1	152	4	208	GSB2
041	6	097	X*Y	153	.	209	RTN
042	7	098	STO8	154	3	210	*LBL2
043	GSB1	099	RCL9	155	1	211	X*Y
044	X*Y	100	7	156	2	212	X>0?
045	STO3	101	9	157	GSB1	213	GSB2
046	RCL4	102	.	158	X*Y	214	X*Y
047	1	103	9	159	STOD	215	RTN
048	5	104	0	160	RCL6	216	*LBL4
049	.	105	9	161	2	217	STO1
050	9	106	GSB1	162	8	218	RTN
051	9	107	X*Y	163	.	219	*LBL2
052	9	108	STO9	164	0	220	RCL1
053	4	109	RCL0	165	6	221	÷
054	GSB1	110	1	166	6	222	X>0?
055	X*Y	111	2	167	GSB1	223	PRTA
056	STO4	112	6	168	X*Y	224	RTN

Programm "Freie Aktivierungsenthalpie"

001	*LBLA	057	LN	113	GT00	169	0
002	F3?	058	RCL9	114	*LBLc	170	8
003	GT01	059	÷	115	F3?	171	3
004	RCL2	060	1/X	116	GSB4	172	2
005	RCL7	061	RCL0	117	GSB5	173	7
006	x	062	X≠Y	118	RTN	174	EEY
007	LN	063	X=Y?	119	*LBL1	175	1
008	RCL3	064	GT07	120	ST01	176	0
009	LN	065	GT06	121	4	177	ST07
010	-	066	*LBL7	122	.	178	1
011	RCL2	067	RCL3	123	1	179	.
012	x	068	-x	124	8	180	9
013	RCL8	069	RCL7	125	6	181	8
014	x	070	÷	126	8	182	7
015	GSB1	071	ST02	127	x	183	2
016	GT00	072	2	128	ST04	184	EEX
017	*LBLa	073	7	129	GSB5	185	3
018	F3?	074	3	130	RTN	186	CHS
019	GT08	075	.	131	*LBL2	187	ST08
020	RTN	076	1	132	ST05	188	RTN
021	*LBL8	077	5	133	2	189	*LBL0
022	ST04	078	-	134	7	190	RCL1
023	4	079	ST05	135	3	191	PRTX
024	.	080	GT00	136	.	192	DSP2
025	1	081	*LBLb	137	1	193	PRTX
026	8	082	F3?	138	5	194	RCL4
027	6	083	GT09	139	+	195	DSP9
028	8	084	RTN	140	ST02	196	PRTX
029	÷	085	*LBL9	141	GSB5	197	DSP2
030	ST01	086	ST02	142	RTN	198	PRTX
031	GSB5	087	2	143	*LBL7	199	SPC
032	RTN	088	7	144	ST06	200	RCL5
033	*LBL8	089	3	145	6	201	PRTX
034	F3?	090	.	146	0	202	RCL2
035	GT02	091	1	147	x	203	PRTX
036	RCL1	092	5	148	2	204	SPC
037	RCL7	093	-	149	LN	205	RCL6
038	x	094	ST05	150	÷	206	PRTX
039	RCL8	095	GSB5	151	1/X	207	DSP4
040	÷	096	RTN	152	ST03	208	6
041	RCL3	097	*LBLC	153	GSB5	209	0
042	÷	098	F3?	154	RTN	210	÷
043	ST09	099	GT03	155	*LBL4	211	*HMS
044	RCL7	100	RCL1	156	ST03	212	PRTX
045	RCL3	101	RCL8	157	2	213	SCI
046	÷	102	÷	158	LN	214	DSP9
047	3	103	RCL2	159	÷	215	RCL3
048	0	104	÷	160	1/X	216	PRTX
049	0	105	RCL2	161	6	217	FIX
050	x	106	RCL7	162	0	218	DSP9
051	LN	107	x	163	÷	219	SPC
052	RCL9	108	LN	164	ST06	220	SPC
053	÷	109	-	165	RTN	221	SPC
054	1/X	110	CHS	166	*LBL5	222	SPC
055	*LBL6	111	e ^x	167	2	223	RTN
056	ST00	112	GSB4	168	.	224	R/S

F. EXPERIMENTELLER TEIL

Es wurden folgende Geräte benutzt:

1) NMR-Spektrometer:	60 MHz	: Varian EM 360
	90 MHz	: Varian EM 390
$^1\text{H-NMR}$	180 MHz	: Bruker HXR 180
	250 MHz	: Bruker WM 250
	270 MHz	: Bruker WH 270
	360 MHz	: Bruker WH 360
	20.15 MHz	: Bruker WP 80
$^{13}\text{C-NMR}$	25.15 MHz	: Varian XL 100
	62.83 MHz	: Bruker WM 250
	90.52 MHz	: Bruker WH 360

Interner Standard jeweils Tetramethylsilan (TMS) : $\delta_{\text{TMS}} = 0.00$ ppm
oder Octamethylcyclotetrasiloxan (OMTS) : $\delta_{\text{OMTS}}(\text{CDCl}_3) = 0.084$ ppm,
Meßtemperatur $\approx 27^\circ\text{C}$.

Herrn Prof. Dr. H. FRITZ von der *Ciba-Geigy AG, Basel*, danke ich für die Messungen bei 360 MHz und 90.52 MHz sowie zahlreiche Interpretationshilfen.

Herrn Dr. D. HUNKLER bin ich für zahlreiche Spezialmessungen mit geringen Substanzmengen und die Spektrensimulationen besonderen Dank schuldig, für viele $^1\text{H-NMR}$ -Messungen möchte ich Herrn F. REINBOLD und Frau J. BITTEL danken.

Herrn Prof. Dr. H. VOLZ von der Universität Karlsruhe sei für die NMR-Messungen in supersaurem Milieu gedankt.

2) IR-Spektrometer:

Perkin Elmer PE 457 und PE 177 Grating Infrared Spektrometer
Frau C. KELLER, Frau C. LAY und Herrn F. SCHILLINGER danke ich für die Aufnahme der Spektren.

3) Massenspektrometer: MAT CH-4

Herrn Prof. Dr. H. ACHENBACH und Herrn Dr. J. WÖRTH danke ich für die Massenspektren.

4) Gaschromatograph: Perkin Elmer F 22

Herrn G. FEHRENBACH danke ich für seine sorgfältigen GC-Tren-

nungen und alle photographischen Arbeiten.

5) *Schmelzpunkte:*

Büchi Schmelzpunktsapparatur nach Dr. Tottoli, Fa. Büchi, Flawil/Schweiz.

6) *Elementaranalysen:*

Die Elementaranalysen wurden in der Analytischen Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg durchgeführt. Frau H. BÄHR danke ich für ihre Bemühungen.

In der Zeit von August 1977 - August 1980 absolvierte Frl. R. WOLF ihre Ausbildung als Chemielaborantin. Für ihre vielen präparativen Tätigkeiten und ihre Hilfe bei der Durchführung chromatographischer Trennungen möchte ich ihr ganz besonders danken.

Herrn M. FROOM danke ich für die Bereitstellung von cis-Benzoltrioxid 1 und cis-Benzoltriimin 22.

Für ihr großes Entgegenkommen bei der Durchführung von Gasphasenpyrolysen danke ich Frl. G.L. McMULLEN recht herzlich. Nicht zuletzt bin ich Herrn cand. chem. M. PILLAT für die tatkräftige Unterstützung bei der Synthese mehrerer Substanzen im Rahmen eines Wahlpraktikums zu Dank verpflichtet.

Folgende Abkürzungen werden in der Arbeit verwendet:

Ac ₂ O	: Essigsäureanhydrid
ADM	: Acetylendicarbonsäure-dimethylester
COT	: Cycloocta-1,3,5,7-tetraen
DBN	: 2,6-Diazabicyclo 4.3.0 non-1-en
DMAP	: p-(Dimethylamino)-pyridin
E	: Edukt ($\equiv$ Homobenzol)
Et ₂ O	: Diethylether
EtOH	: Ethanol
FT	: Fourier-Transform
LAH	: Lithiumaluminiumhydrid
MeOH	: Methanol
MSA	: Maleinsäureanhydrid
PÄ	: Petrolether
PSC	: Präparative Schichtchromatographie
TCE	: Tetracyanethylen
TEBA	: Triethylbenzylammonium-Chlorid
THF	: Tetrahydrofuran

NMR-Signale werden bezeichnet als:

s = Singulett , d = Dublett , t = Triplett , q = Quartett ,
quint. = Quintett , sext. = Sextett , m = Multiplett

Eine in wenigen ¹³C-NMR-Spektren vorkommende Abkürzung möge ein Beispiel erläutern: $\delta = 40.1$ (α 3.14), 40.7 (α 3.23) (C-1,-2) bedeutet: Das C-Atom 1 oder 2 - eine individuelle Zuordnung ist nicht möglich - liefert ein ¹³C-NMR-Signal bei $\delta = 40.1$ ppm. Es hat ein Proton gebunden, das im ¹H-NMR-Spektrum (gleiches Solvens) ein Signal bei $\delta = 3.14$ ppm ergibt. Entsprechendes gilt für die andere C-H-Gruppe. Im Protonenspektrum können 1-H und 2-H ebenfalls individuell nicht zugeordnet werden.

Umsetzung von cis-Benzoltrioxid 1 mit Benzylmercaptan

1.26 g cis-Trioxid (10.0 mmol) und 6.10 g Benzylmercaptan (49.12 mmol, ca. 64% Überschuß) werden unter Sauerstoffausschluß mit 6 ml einer Lösung von Na-Methylat in Methanol (1 mmol NaOCH₃ in 3 ml MeOH) versetzt und 16 h bei 60°C belassen. Die erkaltete, hellgelb gefärbte Lösung wird durch PSC (Kieselgel, PÄ 60/70:Essigester = 2:1) aufgetrennt. Neben Überschuß Benzylmercaptan an der Fließmittelfront lassen sich zwei Fraktionen isolieren:

- a) R_F = 0.11 - 0.24, 4790 mg (96.0%) chiro-Substitutionsprodukt. Die phys. Daten sind in Lit.⁵⁴⁾ beschrieben und werden hier nicht aufgeführt.
- b) R_F = 0.38 - 0.42, 160 mg (3.2%) scyllo-Substitutionsprodukt;

2,4,6-Tris-S-benzylmercapto-(1α,2β,3α,4β,5α,6β)-1,3,5-cyclohexantriol (2a)

Schmp. (Et₂O/Pentan/CCl₄ = 1:1:4) : 81°C.-

IR (KBr): 3700 - 3200 (OH), 3090 3065 3030 (C-H-Aromat),
2920 2865 (C-H-Aliphat), 1600 1583 1495 1453
(Aromat), 1292, 1084, 992, 710, 698 cm⁻¹.-

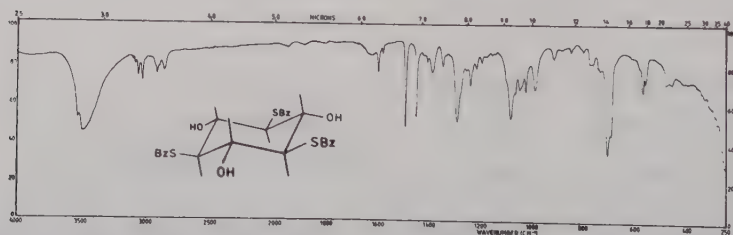


Abb. 92: IR-Spektrum von 2a

¹H-NMR : siehe Abb. 1, Seite 9

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.83 MHz): δ = 36.1 (CH₂); 57.6 (C-2,-4,-6); 71.0 (C-1,-3,-5); 127.5 (p-Aromat); 128.8, 129.2 (o-,m-Aromaten); 138.0 (s-Aromat).

$C_{27}H_{30}O_3S_3$ (498.7) Ber.: C 65.03 H 6.06 S 19.29
Gef.: C 65.00 H 6.05 S 18.96

2,4,6-Tris-S-benzylmercapto-(1 α ,2 β ,3 α ,4 β ,5 α ,6 β)-1,3,5-cyclohexantriol-triacetat (2b)

125 mg Triol 2a (0.25 mmol) werden mit 1 ml abs. Pyridin/1ml Acetanhydrid 2l d bei Raumtemperatur stehengelassen. Im Ölpumpenvakuum wird die Base entfernt, der braune Rückstand zur Entfernung undef. Zersetzungsprodukte über eine kleine Säule mit Kieselgel (CH_2Cl_2 /Aceton = 1:10) filtriert, das eingeeengte Eluat aus Ethanol umkristallisiert,
Ausbeute : 138.8 mg (88.6%).

Schmp. (EtOH) : 168.5°C.-

IR (KBr): 3085 3065 3030 (C-H-Aromat), 2940 (C-H-Aliphat),
1748 (C=O), 1603 1585 1496 1455 (Aromaten), 1373,
1228, 1076, 1032, 704, 599 cm^{-1} .-

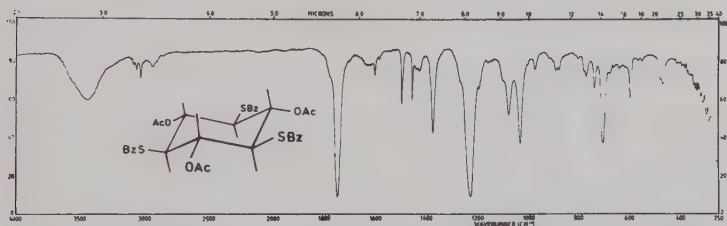


Abb. 93: IR-Spektrum von 2b

^1H -NMR : siehe Abb. 2, Seite 10

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 62.83 MHz): δ = 20.8 (CH_3); 34.4 (CH_2);
53.5 (C-2,-4,-6), 68.7 (C-1,-3,-5), 127.4 (p-Aromat), 128.7, 129.6 (o-,m-Aromaten), 136.9
(s-Aromat), 169.8 (C=O).

$C_{33}H_{36}O_6S_3$ (624.8) Ber.: C 63.43 H 5.81 S 15.39
Gef.: C 63.26 H 5.72 S 15.23

Umsetzung von trans-Benzoltrioxid mit Benzylmercaptan

252 mg trans-Benzoltrioxid (2.0 mmol) und 1.24 g Benzylmercaptan (10.0 mmol, ca. 67% Überschuß) werden unter Sauerstoffausschluß mit 1.2 ml einer Na-Methylat/Methanol-Lösung (1 mmol NaOCH₃ in 3 ml CH₃OH) versetzt und 10 h auf 60°C erhitzt. Die erkaltete, hellgelbe Lösung wird durch PSC (15 Platten, Kieselgel Merck PF₂₅₄, Nr. 7747; PÄ 60/70:Essigester = 2:3) aufgetrennt. Neben überschüssigem Mercaptan lassen sich drei Fraktionen isolieren:

- a) R_F = 0.15 - 0.45, 525.3 mg (1.053 mmol, 52.7%)
DL-3,5,6-Tris-S-benzylmercapto-(1α,2β,3α,4α,5β,6β)-1,2,4-cyclohexantriol (4a).
- b) R_F = 0.46, 163.5 mg (0.328 mmol, 16.4%). Laut ¹H- und ¹³C-NMR-Analyse liegt ein ca. 1:1-Gemisch vor aus DL-3,5,6-Tris-S-benzylmercapto-(1α,2α,3β,4β,5α,6β)-1,2,4-cyclohexantriol (6a) und DL-3,5,6-Tris-S-benzylmercapto-(1α,2β,3α,4β,5α,6β)-1,2,4-cyclohexantriol (7a).
- c) R_F = 0.47 - 0.60, 246.2 mg (0.494 mmol, 24.7%)
DL-2,4,6-Tris-S-benzylmercapto-(1α,2α,3β,4α,5β,6β)-1,3,5-cyclohexantriol (5a).

DL-3,5,6-Tris-S-benzylmercapto-(1α,2β,3α,4α,5β,6β)-1,2,4-cyclohexantriol (4a)

Schmp. (EtOH): 116 - 117°C.-

IR (KBr): 3700 - 3100 (OH), 3080 3065 3025 (C-H-Aromat), 2965 2915 2850 (C-H-Aliphatic), 1600 1583 1493 1453 (Aromat), 1257, 1112, 1069, 1027, 815, 764, 736, 712, 700, 694 cm⁻¹.-

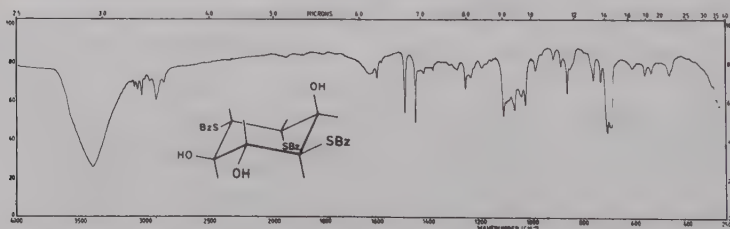


Abb. 94: IR-Spektrum von 4a

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 3, Seite 11

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 90.52 MHz): δ = 36.2, 38.0, 38.4 (3 CH_2);
49.0, 51.4, 52.1 (C-3,-5,-6); 72.1, 73.1, 76.1
(C-1,-2,-4); 126.8, 127.1, 128.4, 128.5, 128.9,
(o-,m-,p-Aromaten); 137.6, 137.9, 138.5 (s-Aromaten).

$\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{S}_3$ (498.7) Ber.: C 65.03 H 6.06 S 19.29
Gef.: C 64.83 H 5.92 S 19.48

DL-3,5,6-Tris-S-benzylmercapto-(1 α ,2 β ,3 α ,4 α ,5 β ,6 β)-1,2,4-
cyclohexantriol-triacetat. (4b)

Aus Triol 4a mit Pyridin/ Ac_2O , 21 d, 20°C; Ausbeute ca.90%.

Schmp. (EtOH): 118 - 119°C.-

IR (KBr): 3095 3085 3060 3030 (C-H-Aromat), 2975 2945
2920 (C-H-Aliphat), 1750 1737 (C=O), 1600 1583
1493 1453 (Aromaten), 1374, 1230, 1220, 1200,
1110, 1061, 1036, 1019, 918, 842, 770, 700 cm^{-1} .-

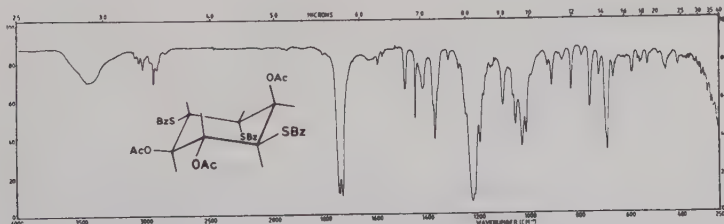


Abb. 95: IR-Spektrum von 4b

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 4, Seite 12

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 90.52 MHz): δ = 20.7, 20.8 (3 CH_3); 36.9,
37.1, 37.4 (3 CH_2); 44.7, 45.5 (C-5,-6); 49.2 (C-3);
73.2, 74.3, 74.5 (C-1,-2,-4); 127.1, 127.3, 127.4
(p-Aromaten); 128.48, 128.51, 128.7, 128.98, 129.05,
129.4 (o-,m-Aromaten); 137.2, 137.6 (s-Aromaten);
169.3, 169.6, 170.1 (C=O).

$\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{S}_3$ (624.8) Ber.: C 63.43 H 5.81 S 15.39
Gef.: C 63.75 H 5.68 S 15.23

DL-2,4,6-Tris-S-benzylmercapto-(1 α ,2 α ,3 β ,4 α ,5 β ,6 β)-1,3,5-
cyclohexantriol (5a)

Schmp. (CCl₄): 95 - 96°C.-

IR (KBr): 3700 - 3100 (OH), 3080 3055 3020 (C-H-Aromat),
2915 (C-H-Aliphat), 1600 1583 1493 1451
(Aromaten), 1290, 1242, 1093, 1068, 1044, 700 cm⁻¹.-

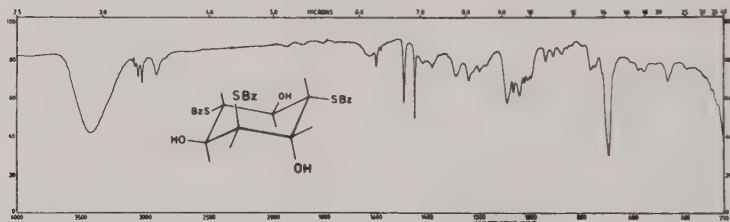


Abb. 96: IR-Spektrum von 5a

¹H-NMR : siehe Abb. 5, Seite 13

¹³C-NMR (CDCl₃, 25.2 MHz): δ = 35.7, 36.3, 38.0 (3 CH₂);
52.2, 52.9, 56.7 (C-2,-4,-6); 67.5, 70.2, 71.5
(C-1,-3,-5); 127.4 (p-Aromaten); 128.7, 128.8,
129.0 (o-,m-Aromaten); 137.8, 138.1 (s-Aromaten).

C₂₇H₃₀O₃S₃ (498.7) Ber.: C 65.03 H 6.06 S 19.29
Gef.: C 65.14 H 6.02 S 19.11

DL-2,4,6-Tris-S-benzylmercapto-(1 α ,2 α ,3 β ,4 α ,5 β ,6 β)-1,3,5-
cyclohexantriol-triacetat (5b)

Aus Triol 5a mit Pyridin/Ac₂O, 21 d, 20°C; Ausbeute ca.90%.

Schmp. (EtOH): 113°C.-

IR (KBr): 3085 3060, 3030 (C-H-Aromaten), 2925 (C-H-
Aliphat), 1744 (C=O), 1600 1583 1494 1453
(Aromaten), 1372, 1232, 1070, 1035, 701 cm⁻¹.-

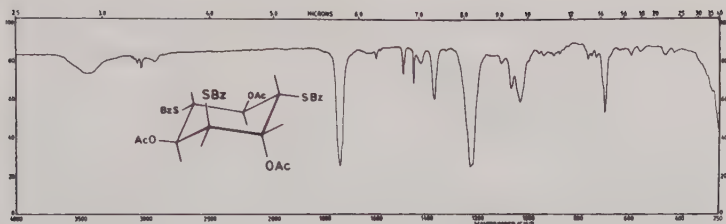


Abb. 97: IR-Spektrum von 5b

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 6, Seite 13

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 90.52 MHz): δ = 20.7, 20.8, 20.9 (3 CH_3),
 35.4, 36.9, 37.1 (3 CH_2), 47.1, 47.8, 49.9
 (C-2, -4, -6), 69.9, 70.4, 73.8 (C-1, -3, -5), 127.1,
 127.3, 127.5 (p-Aromaten), 128.5, 128.60, 128.65,
 129.0, 129.1, 129.2 (o-, m-Aromaten), 137.4, 137.5,
 137.6 (s-Aromaten), 169.4, 169.7, 169.8 (3 C=O).

$\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{S}_3$ (624.8)	Ber.:	C	63.43	H	5.81	S	15.39
	Gef.:	C	63.33	H	5.70	S	15.23

DL-3,5,6-Tris-S-benzylmercapto-(1 α ,2 α ,3 β ,4 β ,5 α ,6 β)-1,2,4-
cyclohexantriol (6a)

Die Verbindung ist nur im Gemisch mit DL-3,5,6-Tris-S-benzylmercapto-(1 α ,2 β ,3 α ,4 β ,5 α ,6 β)-1,2,4-cyclohexantriol 7a

$^1\text{H-NMR}$ -spektrometrisch charakterisiert.

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 7, Seite 14

DL-3,5,6-Tris-S-benzylmercapto-(1 α ,2 β ,3 α ,4 β ,5 α ,6 β)-1,2,4-
cyclohexantriol (7a)

Schmp. (CCl_4): 124 - 125°C.-

IR (KBr): 3700 - 3150 (OH), 3085 3055, 3025 (C-H-Aromat),
 2920 (C-H-Aliphat), 1600 1493 1452 (Aromaten),
 1080, 1068, 702 cm^{-1} .-

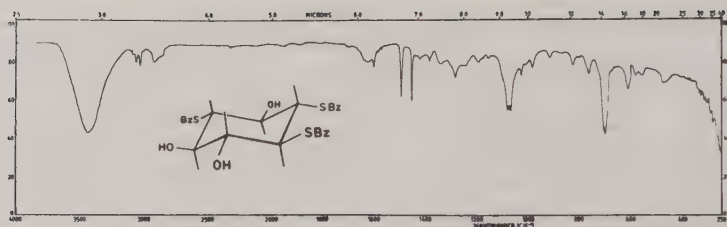


Abb. 98: IR-Spektrum von 7a

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 8, Seite 15

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 90.52 MHz): δ = 35.8, 36.2, 36.5 (3 CH_2);
 51.2, 54.0, 54.6 (C-3, -5, -6); 73.2, 74.2, 76.2
 (C-1, -2, -4); 127.38, 127.44, 128.66, 128.69,
 129.1, 129.2, 129.3 (o-, m-, p-Aromaten); 137.7,
 137.8 (s-Aromaten).

$\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{S}_3$ (498.7) Ber.: C 65.03 H 6.06 S 19.29
 Gef.: C 65.46 H 5.79 S 19.27

DL-3,5,6-Tris-S-benzylmercapto-(1 α ,2 β ,3 α ,4 β ,5 α ,6 β)-1,2,4-
cyclohexantriol-triacetat (7b)

Schmp. (EtOH): 167°C.-

IR (KBr): 3060 3025 (C-H-Aromat), 2920 (C-H-Aliphat),
 1743 (C=O), 1600 1494 1453 (Aromaten), 1372,
 1231, 1055, 1043, 1028, 923, 708, 696, 600 cm^{-1} .-

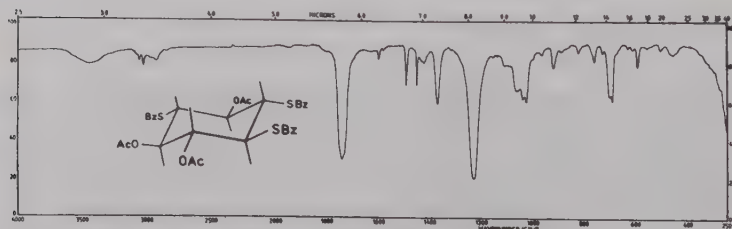


Abb. 99: IR-Spektrum von 7b

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 9, Seite 15

$\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{S}_3$ (624.8) Ber.: C 63.43 H 5.81 S 15.39
Gef.: C 63.09 H 5.55 S 15.33

Umsetzung von cis-Benzoltrioxid mit Chloramin B Trihydrat

378 mg cis-Benzoltrioxid 1 (3.0 mmol), 883 mg Chloramin B Trihydrat (3.10 mmol) und 670 mg $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (3.30 mmol) werden in 10 ml Methanol 10 h unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abfiltrieren der Salze und Einengen im Vakuum wird in Chloroform aufgenommen, mit 5 proz. Salzsäure und 5 proz. NaHCO_3 -Lösung ausgeschüttelt und mit MgSO_4 getrocknet. Die Äbtrennung von überschüssigem Benzolsulfonamid ($R_F = 0.33 - 0.40$) erfolgt durch PSC mit Chloroform/Aceton = 5:1. Bei $R_F = 0.05 - 0.14$ werden 98 mg Diol 13 ($3.46 \cdot 10^{-1}$ mmol) isoliert, Ausbeute 11.5%.

Da die niedrige Ausbeute vermutlich durch zu rasche Hydrolyse des Chloramin B zu erklären ist (überschüssiges Trioxid wird durch die wässrige Aufarbeitung entfernt), sollte bei einer Wiederholung des Versuches in regelmäßigen Abständen Chloramin B zur Reaktionslösung zugefügt werden.

8-Benzolsulfonyl-(1 α ,2 α ,3 β ,5 β ,6 α ,7 α)-4-oxa-8-azatricyclo-[5.1.0.0 ^{3,5}]octan-2,6-diol (13)

Schmp. ($\text{CHCl}_3/\text{Et}_2\text{O} = 1:3$) : 156.5°C.-

IR (KBr): 3550 (br. OH), 3355 (br. NH), 3100 3065 3015 2910 (C-H), 1450 (Aromat), 1400, 1323, 1165, 1080, 1057, 1003, 878, 833, 773, 736, 713, 692, 597, 568, 508 cm^{-1} .-

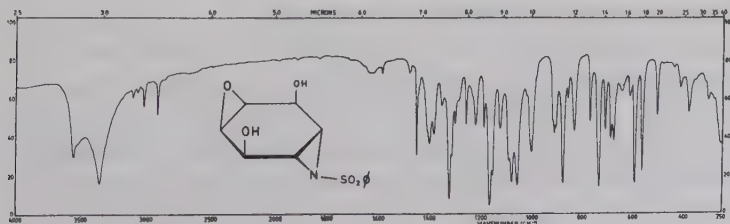


Abb. 100: IR-Spektrum von 13

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : siehe Abb. 10, Seite 19

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Aceton, 250.1 MHz) : $\delta = 2.83$ (br.s, 1-,7-H),
3.28 (br.s, 3-,5-H), 3.90 (br.s, OH), 4.02
(br. s, 2-,6-H), 7.70 (m, m-Aromaten), 7.79 (m, p-Aro-
mat), 7.95 (m, o-Aromaten).-

$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Aceton, 20.15 MHz): $\delta = 43.3$ (C-1,-7), 55.1
(C-3,-5), 64.3 (C-2,-6), 128.6 (o-Aromaten),
130.3 (m-Aromaten), 134.8 (p-Aromat), Signal für
s-Aromat wegen zu geringer Intensität nicht erkennbar.-

MS (70 eV, 150 - 200°C): m/e = 283 (0.1%, M^+), 254 (0.6,
 $\text{M}^+ - \text{CO}, -\text{H}$), 236 (0.9, $\text{M}^+ - \text{CO}, -\text{H}, -\text{H}_2\text{O}$), 142 (22.5,
 $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$), 141 (9.5, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2^+$), 125 (5.3, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}^+$),
114 (14.6, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$, $-\text{CO}$), 98 (9.3), 97 (12.3),
96 (16.4, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$, $-\text{CO}, -\text{H}_2\text{O}$), 82 (100.0, $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}^+$?),
78 (18.4), 77 (85.5, C_6H_5^+), 70 (57.9), 69 (20.4),
68 (49.2), 58 (14.4), 57 (12.5), 51 (33.8, C_4H_3^+),
43 (21.2), 42 (15.2), 41 (45.8), 39 (16.9, C_3H_3^+).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_5\text{S}$ (283.3)

Ber.: C 50.88 H 4.63 N 4.94 S 11.32

Gef.: C 50.33 H 4.50 N 4.89 S 11.46

Umsetzung von cis- und trans-Benzoltrioxid mit Aceton/ SnCl_4

Die Umsetzung von cis- und trans-Benzoltrioxid mit Aceton unter Lewisäure-Katalyse von Zinn-tetrachlorid liefert e i n identisches Produkt, das DL-chiro-Inosit-triketal.

Umsetzung von cis-Benzoltrioxid:

126 mg cis-Benzoltrioxid (1.00 mmol) werden in 5.0 ml wasserfreiem Aceton (68.0 mmol) aufgeschlämmt und mit 2 Tropfen SnCl_4 (60 $\mu\text{l} \approx 135$ mg ≈ 0.5 mmol) versetzt. Nach ca. 1 h geht alles Trioxid in Lösung, nach ca. 2 h beginnt Verfärbung der Lösung nach hellgelbgrün. Aufarbeitung der inzwischen braunroten Lösung erfolgt nach 30 h. Entfernen des Solvens i. Vak. liefert ein kristallines Rohprodukt, welches in Chloroform aufgenommen wird und über eine kleine Säule ($\emptyset = 1.5$ cm,

$h = 1.3$ cm, Al_2O_3 basisch, Akt. I, Macherey & Nagel) filtriert wird. Sublimation des Eluats ($100^\circ C$, 10^{-2} Torr) liefert 267.0 mg (88.9%) analysenreines weißkristallines Tri-ketal.

Umsetzung von trans-Benzoltrioxid:

126 mg werden unter identischen Bedingungen mit Aceton/ $SnCl_4$ zur Reaktion gebracht.

Das ^1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$) des einrotierten Reaktionsansatzes weist dieselben Signale auf, die bei der cis-Trioxid-Umsetzung zu beobachten sind, zusätzliche Signale werden nicht beobachtet. Hoher Polymeranteil erschwert wegen Verstopfungsgefahr die Filtration über Al_2O_3 ; Ausbeute 108.9 mg (36.3%). Das Triketal des DL-chiro-Inosits, das sich auf unabhängigem Weg aus dem DL-chiro-Inosit darstellen läßt, erweist sich in allen Eigenschaften (Schmp., ^1H -NMR, GC...) als identisch mit dem Produkt aus der cis- und trans-Trioxid-Umsetzung mit Aceton und $SnCl_4$.

GC-Test: 2 m 1% Polyphenyläther 6-R, Chromosorb W/HP, $150^\circ C$.

DL-4,4,9,9,14,14-Hexamethyl-(1 α ,2 β ,6 α ,7 β ,11 β ,12 α)-3,5,8,10,13,15-hexoxatetracyclo[10.3.0.0^{2,6}.0^{7,11}]pentadecan (20)

Schmp. (subl.): $210^\circ C$ Lit.¹⁶⁷⁾ (EtOH): $213 - 214^\circ C$.-

IR (KBr): 2990 2930 2915 2870 (C-H-Aliphat), 1382 1377 (CH_3), 1270, 1230, 1213, 1164, 1070, 1050, 1025, 850, 803 cm^{-1} .-

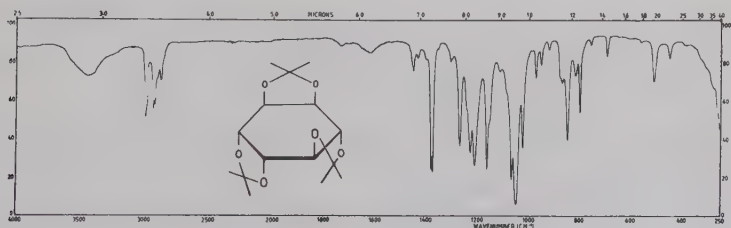


Abb. 101: IR-Spektrum von 20

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 11, Seite 23

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 25.15 MHz): $\delta = 24.5$ 27.1 27.3 (6 CH_3),
76.6 78.3 79.5 (C-1,-2,-6,-7,-11,-12),
110.8 (C-9,-14), 113.6 (C-4).

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_6$ (300.4) Ber.: C 59.98 H 8.05
Gef.: C 60.25 H 8.31

(1 α ,2 α ,4 α ,5 α ,7 α ,8 α)-3,6,9-Triazatetracyclo[6.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]-
nonan-3,6,9-tripropionitril (23h)

Diese Verbindung ist bereits in Lit.⁹⁵⁾ beschrieben, soll jedoch der Vollständigkeit halber hier noch einmal aufgeführt werden.

127.0 mg cis-Benzoltriimin 22 (1.03 mmol) und ca. 700 mg frisch dest. Acrylnitril (ca. 13 mmol) werden in 1 - 2 ml wasserfr. Methanol 2 d bei 5°C gehalten. Nach Entfernen von überschüssigem Reagens und Solvens i.Vak. wird der Rückstand aus Aceton umkristallisiert, Ausbeute 263.2 mg 23h ($9.29 \cdot 10^{-1}$ mmol, 90.1%).

Schmp. (Aceton): 136°C.-

IR (KBr): 3000 2960 2920 2835 (C-H), 2250 (Nitril),
1603, 1460, 1415, 1355, 1275, 1218, 1126, 1080,
1006, 888, 755, 748 cm^{-1} .-

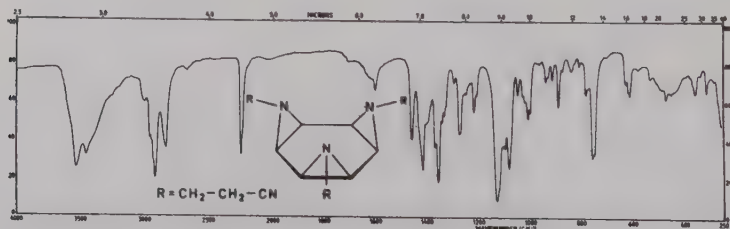


Abb. 102: IR-Spektrum von 23h

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 12, Seite 29

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 25.15 MHz): $\delta = 17.9$ ($\beta\text{-CH}_2$), 32.6 (C-1,-2,-4,-5,-7,-8), 55.5 ($\alpha\text{-CH}_2$), 118.7 (CN).-

MS (70 eV, 80°C): $m/e = 282$ (17.7%, M^+), 242 (2.6, $M^+ - CH_2CN$),
 228 (5.5, $M^+ - CH_2CH_2CN$), 212 (3.0, $M^+ - H_2NCH_2CH_2CN$),
 201 (4.2, $M^+ - CH_2CH_2CN, -HCN$), 188 (3.0, $M^+ -$
 $CH_2CH_2CN, -CH_2CN$), 175 (10.5, $M^+ - C_6H_7N_2$), 148 (7.7,
 $M^+ - 2 CH_2CH_2CN, -CN$), 134 (11.0, $M^+ - 2 CH_2CH_2CN, -CH_2CN$),
 121 (17.7), 120 (100.0, $M^+ - 3 CH_2CH_2CN$), 93 (6.2,
 $M^+ - 3 CH_2CH_2CN, -HCN$), 81 (18.2), 80 (72.9, $C_5H_5NH^+$),
 54 (23.2, $CH_2CH_2CN^+$), 53 (12.7), 42 (12.2),
 41 (11.0), 39 (6.7, $C_3H_3^+$).
 $m^*/e : 207.\overline{6}$ ($282 + 242$)
 $m^*/e : 53.\overline{3}$ ($120 + 80$)

$C_{15}H_{18}N_6$	(282.4)	Ber.:	C	63.81	H	6.43	N	29.76
		Gef.:	C	63.52	H	6.29	N	29.66

(Z,Z,Z)-4,7-Dihydro-1H-1,4,7-triazonin-1,4,7-tripropionitril
(24h)

Die Lösung aus 141 mg Triimin-Acrylnitril-Addukt 23h (0.50 mmol) wird in ca. 0.5 ml trockenem und entgastem $CDCl_3$ im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen 2.5 h auf 100°C und dann noch 60 s auf 150°C erhitzt. Laut 250 MHz- ^1H -NMR-Kontrolle ist die Umwandlung zum Trien 24h quantitativ, weder Edukt noch Pyrrolopyrrol 33h als Folgeprodukt nachweisbar. Die farblose Lösung wird i.Vak. eingeeengt und der Rückstand aus Aceton umkristallisiert. Auch bei Sauerstoffzutritt ist die Substanz mehrere Tage bei 20°C beständig.

Schmp. (Aceton): 156°C.-

IR (KBr): 3110 (C-H-Olefin), 2955 2925 2870 (C-H-Aliphat),
 2245 (CN), 1493, 1350, 1293, 1155, 1152, 1064,
 898, 693, 683 cm^{-1} .-

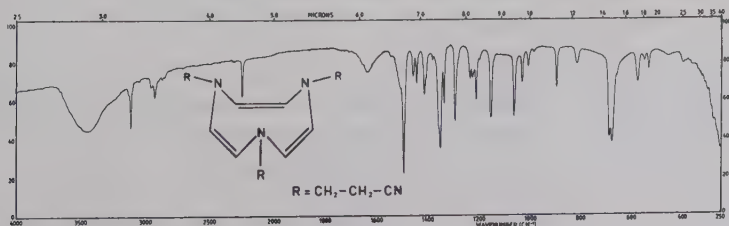


Abb. 103: IR-Spektrum von 24h

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 13, Seite 30

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 25.15 MHz): $\delta = 17.7$ ($\beta\text{-CH}_2$), 51.1 ($\alpha\text{-CH}_2$), 118.8 (CN), 122.6 (C-2,-3,-5,-6,-8,-9).-

MS (70 eV): Unter den Bedingungen der massenspektroskopischen Registrierung findet Fragmentierung zum Pyrrolopyrrol 33h statt, sodaß nur dessen Signale beobachtet werden.

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_6$	(282.4)	Ber.:	C	63.81	H	6.43	N	29.76
		Gef.:	C	63.51	H	6.33	N	29.43

(1 α ,2 α ,4 α ,5 α ,7 α ,8 α)-3,6,9-Triazatetracyclo[6.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]-nonan-3,6,9-tripropionsäure-trimethylester (23i)

Eine Lösung aus 115 mg cis-Benzoltriimin 22 ($9.34 \cdot 10^{-1}$ mmol) und ca. 1 g frisch dest. Acrylsäuremethylester (11.5 mmol) in 1 - 2 ml wasserfr. Methanol wird 2 d bei 5°C gehalten. In der Kälte wird i.Vak. eingeeengt, der Rückstand, der zuweilen halbkristallin anfällt, sehr vorsichtig aus wenig Methylenchlorid umkristallisiert, Ausbeute >90%.

Schmp. (CH_2Cl_2): 188°C.-

IR (KBr): 2965 (C-H), 1732 1690 (C=O), ~1450, 1389, 1300, ~1125, 770, 623 cm^{-1} .-

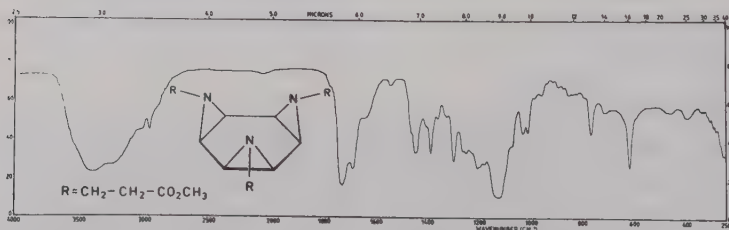


Abb. 104: IR-Spektrum von 23i

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): siehe Abb. 14, Seite 31

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 250.1 MHz): $\delta = 1.60$ (s, 1-,2-,4-,5-,7-,8-H), 2.48 (m, α - + $\beta\text{-CH}_2$), 3.64 (s, OCH_3).-

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 250.1 MHz): $\delta = 1.18(\text{s}, 1-,2-,4-,5-,7-,8-\text{H})$,
2.41(m, $\alpha\text{-CH}_2$ oder $\beta\text{-CH}_2$), 2.53(m, $\beta\text{-CH}_2$ oder
 $\alpha\text{-CH}_2$), 3.36(s, OCH_3).-

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CD}_3\text{CN} + 10\text{M TCE}$, 250.1 MHz): $\delta = 2.64(\text{t}, \alpha\text{-CH}_2$
oder $\beta\text{-CH}_2$), 2.69(s, $1-,2-,4-,5-,7-,8-\text{H}$), 2.94
(t, $\beta\text{-CH}_2$ oder $\alpha\text{-CH}_2$), 3.75(s, OCH_3).-

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 62.83 MHz): $\delta = 32.2(\text{C-}1,-2,-4,-5,-7,-8)$,
33.8($\beta\text{-CH}_2$), 51.5(OCH_3), 56.3($\alpha\text{-CH}_2$),
173.2(C=O).-

MS (70 eV, 135°C): $m/e = 381(20.4\%, \text{M}^+)$, 308(3.0, M^+
 $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$), 294(5.5, $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{E}$), 279(45.3),
278(100.0, $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{E} = \text{PP}$), 247(24.8, PP-OCH_3),
219(5.6, PP-E), 205(47.1, $\text{PP-CH}_2\text{E}$), 192(8.4,
 $\text{PP}+1, -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{E}$), 153(26.8), 131(33.6, $\text{PP}+1, -2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{E}$),
119(16.1, $\text{M}^+ - 1, -3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{E}$), 118(10.2), 94(11.9),
59(14.2, $\text{CH}_3\text{OC=O}^+$), 55(27.0), 39(27.7, C_3H_3^+).

$\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_6$ (381.4) Ber.: C 56.68 H 7.13 N 11.02
Gef.: C 56.30 H 7.43 N 11.19

(Z,Z,Z)-4,7-Dihydro-1H-1,4,7-triazonin-1,4,7-tripropion-
säure-trimethylester (24i)

191 mg Triimin-Acrylsäure-methylester-Addukt 23i (0.50 mmol)
werden in ca. 0.5 ml trockenem (Molekularsieb 4 Å) und ent-
gastem CD_3CN im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen 2 h auf 80°C
erhitzt. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle ist die Umwandlung zum Trien
24i nahezu quantitativ (hellgelbe Lösung).

Wird unter weniger rigorosem Sauerstoffausschluß thermoly-
siert, so lassen sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der braun-roten
Lösung viele unspezifische Signale erkennen. Aufgrund der
großen Instabilität des Triens ist die Substanz ohne Ele-
mentanalyse charakterisiert.

IR (NaCl, Film): 2995 2950 2845 (C-H), 1735 (C=O), 1438,
1367, 1320, 1258, 1200, 1176, 786, 761 cm^{-1} .-

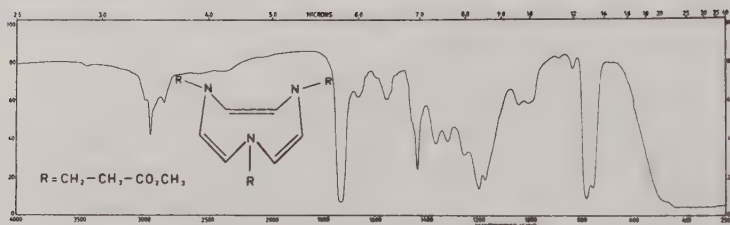


Abb. 105: IR-Spektrum von 24i

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): siehe Abb. 15, Seite 32

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 250.1 MHz): $\delta = 2.42$ (t, $\alpha\text{-CH}_2$ oder $\beta\text{-CH}_2$),
 3.02 (t, $\beta\text{-CH}_2$ oder $\alpha\text{-CH}_2$), 3.63 (s, OCH_3),
 4.88 (s, 2-, 3-, 5-, 6-, 8-, 9-H).-

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 250.1 MHz) : $\delta = 2.31$ (t, $\alpha\text{-CH}_2$ oder $\beta\text{-CH}_2$),
 2.96 (t, $\beta\text{-CH}_2$ oder $\alpha\text{-CH}_2$), 3.38 (s, OCH_3),
 4.86 (s, 2-, 3-, 5-, 6-, 8-, 9-H).

$J_{\alpha\text{-CH}_2, \beta\text{-CH}_2} = 7.0 \text{ Hz.}$

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 62.83 MHz): $\delta = 33.7$ ($\beta\text{-CH}_2$), 51.4 ($\alpha\text{-CH}_2$),
 51.5 (OCH_3), 122.3 (C-2, -3, -5, -6, -8, -9),
 172.7 (C=O).

$\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_6$ (381.4) Ber.: C 56.68 H 7.13 N 11.02

1,4-Dihydro-pyrrolo[3,2-b]pyrrol-1,4-dipropionitril (33h)

100 mg Trifmin-Acrylnitril-Addukt 23h ($3.54 \cdot 10^{-1}$ mmol) werden 2.5 h bei 100°C und 3 min bei 150°C thermolysiert. Laut ^1H - und ^{13}C -NMR-Kontrolle enthält die Lösung dann ein 1:1-Gemisch aus Pyrrolopyrrol 33h und β -Aminopropionitril. Die hellbraune Lösung^{*)} wird über 20 g Al_2O_3 basisch (ICN-Pharmaceuticals, Akt. Super I) filtriert und mit 50 ml Methylenchlorid und 50 ml Methylenchlorid/Essigester (1:1) eluiert. Das farblose Eluat wird i.Vak. eingengt, die weißen flockigen Kristalle hieraus umkristallisiert, Ausbeute 70 mg 33h ($3.30 \cdot 10^{-1}$ mmol, 93.1%).

^{*)} Alle Lösungsmittel und das Al_2O_3 sollten sauerstoff-frei und mit Argon gesättigt sein, ansonsten sich das intensiv blau gefärbte Radikalkation bildet.

Schmp. ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Et} = 1:1$) : 151 - 151.5°C (abgeschm. Kapillare).-

IR (KBr): 3115 (C-H-Olefin), 2960 2930 2870 2855 (C-H-Aliphat), 1494, 1352, 1295, 1213, 1155, 1067, 903, 697, 686 cm^{-1} .-

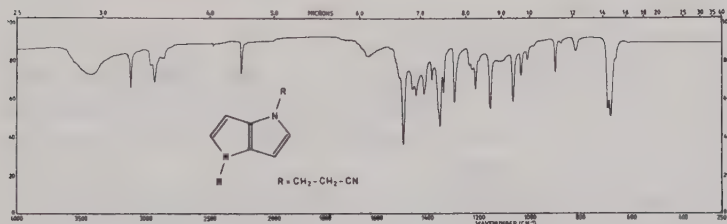


Abb. 106: IR-Spektrum von 33h

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 16, Seite 42

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 62.83 MHz): $\delta = 19.4$ ($\beta\text{-CH}_2$), 44.0 ($\alpha\text{-CH}_2$), 91.0 (C-3, -6), 117.8 (CN), 123.4 (C-2, -5), 128.3 (C-3a, -6a).-

MS (70 eV, 115°C): $m/e = 213$ (11.2%), 212 (73.2, M^+), 173 (7.8), 172 (60.3, $\text{M}^+ - \text{CH}_2 - \text{CN}$), 132 (23.5, $\text{M}^+ - 2 \text{CH}_2 - \text{CN}$), 131 (100.0, $\text{M}^+ - 2 \text{CH}_2 - \text{CN} - \text{H}$), 118 (12.3, $\text{M}^+ - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CN} - \text{CH}_2 - \text{CN}$), 104 (4.7, $\text{M}^+ - 2 \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CN}$), 92 (5.0), 66 (6.1), 53 (5.7).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4$	(212.3)	Ber.: C	67.91	H	5.70	N	26.40
		Gef.: C	67.45	H	5.82	N	27.02

β -Aminopropionitril:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz): $\delta = 1.43$ (br.s, NH_2), 2.45 (t, $\alpha\text{-CH}_2$), 2.98 (t, $\beta\text{-CH}_2$).-

$J_{\alpha\text{-CH}_2, \beta\text{-CH}_2} \approx 6.5 \text{ Hz}$.-

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 62.83 MHz): δ = 22.2 ($\alpha\text{-CH}_2$), 38.3 ($\beta\text{-CH}_2$), 119.0 (CN).

Literatur-Werte (T. Yonemoto: J. Magn. Res. 12, 93 (1973)):

^{13}C -NMR (ohne Solvens, 10 MHz): δ = 21.9 ($\alpha\text{-CH}_2$), 38.2 ($\beta\text{-CH}_2$), 120.3 (CN).

1,4-Dihydro-pyrrolo[3,2-b]pyrrol-1,4-dipropionsäure-dimethyl-
ester (33i)

Triimin-Acrylester-Addukt 23i wird in CDCl_3 30 min bei 60°C und 5 h bei 70°C thermolysiert. Im 250 MHz- ^1H -NMR-Spektrum sind dann neben Signalen des Edukts 23i (ca. 20-40%) und Natriens 24i (ca. 60-80%) zu wenigen Prozent die Signale des Pyrrolopyrrols 33i erkennbar.

Aufgrund der großen Instabilität ist keine weitere Charakterisierung vorgenommen worden.

^1H -NMR (CDCl_3 , 250.1 MHz): δ = 2.85 (t, $\alpha\text{-CH}_2$ oder $\beta\text{-CH}_2$), 3.70 (s, OCH_3), 4.28 (t, $\beta\text{-CH}_2$ oder $\alpha\text{-CH}_2$), 5.98 (d, 3-,6-H), 6.68 (d, 2-,5-H).

N,N,N',N',-Tetramethyl-1,4-dihydro-pyrrolo[3,2-b]pyrrol-
1,4-dicarboxamid (33f)

42.0 mg N,N,N',N',N'',N''-Hexamethyl-(1 α ,2 α ,4 α ,5 α ,7 α ,8 α)-3,6,9-triazatetracyclo[6.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]nonan-3,6,9-tricarboxamid 23f ($1.25 \cdot 10^{-1}$ mmol) werden in ca. 0.3 ml entgastem CDCl_3 gelöst und unter Vakuum in ein dickwandiges NMR-Röhrchen eingeschmolzen. Nach 90 min Thermolyse bei 150°C ist die Umwandlung zu 24f laut ^1H -NMR-Kontrolle (250.1 MHz) quantitativ (δ = 2.94 (s, CH_3), 5.77 (s, 2-,3-,5-,6-,8-,9-H) ppm) und Pyrrolopyrrol noch nicht nachweisbar. Nach 8 min Erhitzen auf 230°C hat sich nahezu alles Trien umgesetzt, neben Pyrrolopyrrol sind keine weiteren olefinischen Signale erkennbar, jedoch im Bereich der Methylgruppen. Die braune Lösung wird

mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O} = 1:1$ über eine kleine Kieselgelsäule filtriert, das farblose Eluat i.Vak. eingengt. Aus Ether 24.1 mg ($9.71 \cdot 10^{-2}$ mmol, 77.7%) farblose Kristalle.

Schmp. (Et_2O): 163 - 163.5°C.-

IR (KBr): 3130 (C-H-Aromat, -Olefin), 2970-2920 (C-H-Aliphat), 1670 (C=O), 1480, 1380, 1249, 1173, 1169, 1103, 1060, 768, 723, 700 cm^{-1} .-

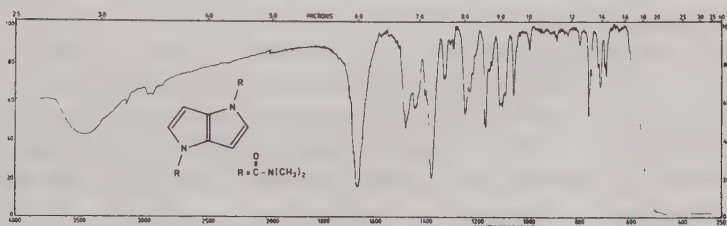


Abb. 107: IR-Spektrum von 33f

^1H -NMR : siehe Abb. 17, Seite 44

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 62.83 MHz): $\delta = 38.7$ (CH_3), 98.9 (C-3,-6), 123.1 (C-2,-5), 127.9 (C-3a,-6a), 155.1 (C=O).-

MS (70 eV, 105°C): $m/e = 251$ (4.3%), 250 (18.4), 249 (38.3), 248 (38.0, M^+), 177 (1.8, $\text{M}^+ + \text{H}$, $-\text{CONMe}_2$), 73 (9.8), 72 (100, $\text{Me}_2\text{N}-\text{C}=\text{O}^+$), 56 (3.7), 42 (4.3).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2$ (248.3) Ber.: C 58.05 H 6.50 N 22.57

1,4-Dihydro-1,4-bis-(p-tolylsulfonyl)-pyrrolo[3,2-b]pyrrol (33a)

83 mg Tritosyltriimin 23a ($1.42 \cdot 10^{-1}$ mmol) werden in ca. 0.3 ml CDCl_3 gelöst und unter Vakuum in ein dickwandiges NMR-Röhrchen eingeschmolzen. Nach 30 min Thermolyse bei 160°C sind laut ^1H -NMR-Kontrolle ca. 90-95% Tritosylcyclononatrien 24a entstanden. Kurzzeitiges Erhitzen (90 s, 210°C) vervollständigt die $3\sigma \longrightarrow 3\pi$ -Cycloreversion, ohne daß Weiterreaktion eintritt (nahezu farblose Lösung). Die Umsetzung zum Ditosylpyrrolopyrrol wird durch Erhitzen auf 230°C (40 s) bewerkstelligt. Die schwarze Lösung wird, um grobe Verunreinigungen zu entfernen, über eine Kieselgelsäule filtriert.

gungen zu entfernen, über Kieselgel filtriert ($\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{Et}_2\text{O} = 1:1$), das gelbbraune Eluat anschließend einer PSC unterworfen (Kieselgel, CH_2Cl_2 , Argon-Atmosphäre). Neben mehreren dünnen Fraktionen nahe der Auftragszone sind 4 weitere Fraktionen erkennbar. Die Zonen mit $R_F = 0.18 - 0.28$, $R_F = 0.80 - 0.88$ und $R_F = 0.89 - 0.99$ ließen sich nicht identifizieren. Die Hauptfraktion bei $R_F = 0.51 - 0.69$ enthält neben p-Tolylthiosylat 34 das Pyrrolopyrrol.

Chromatographie der Hauptfraktion auf Kieselgel (Essigester: Hexan = 1:4, Argon) liefert bei $R_F = 0.08 - 0.20$ 6.7 mg ($1.62 \cdot 10^{-2}$ mmol, 11.4%) Ditosylpyrrolopyrrol und bei $R_F = 0.29 - 0.43$ 13.4 mg ($4.81 \cdot 10^{-2}$ mmol) p-Tolylthiosulfonsäure-S-p-toly-lester. Das Ditosylpyrrolopyrrol verfärbt sich bei Luftzufuhr im Verlauf von einigen Stunden, ebenso in Lösung, nach hellrosa.

Schmp. (Aceton): 207 - 208°C.-

IR (KBr): 3150 3130 (C-H-Aromat), 2970 2935 2865 (C-H-Aliphat), 1600 (Aromat), 1498, 1483, 1425, 1387, 1375, 1311, 1194, 1161, 1145, 1090, 1052, 1020, 973, 816, 808, 706, 672 cm^{-1} .-

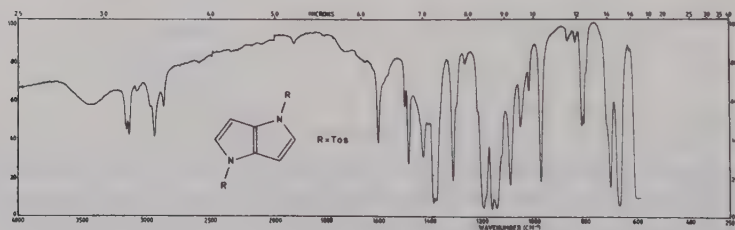


Abb. 108: IR-Spektrum von 33a

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 19, Seite 45

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 62.83 MHz): $\delta = 21.6$ (CH_3), 101.8 (C-3,-6), 123.9 (C-2,-5), 127.0 (o-Aromaten), 129.2 (C-3a,-6a), 130.1 (m-Aromaten), 135.6 (s-Aromat), 145.3 (p-Aromat).-

MS (70 eV, 150°C): m/e = 416 (11.8%), 415 (21.6%), 414 (84.5%, M⁺), 261 (5.2%), 260 (14.7%), 259 (78.4, M⁺-Tos), 157 (4.5), 156 (60.8), 155 (84.3, (p)-CH₃-C₆H₄-SO₂⁺), 104 (4.6, M⁺-2Tos), 92 (8.5), 91 (100, C₇H₇⁺), 65 (16.7, C₅H₅⁺).

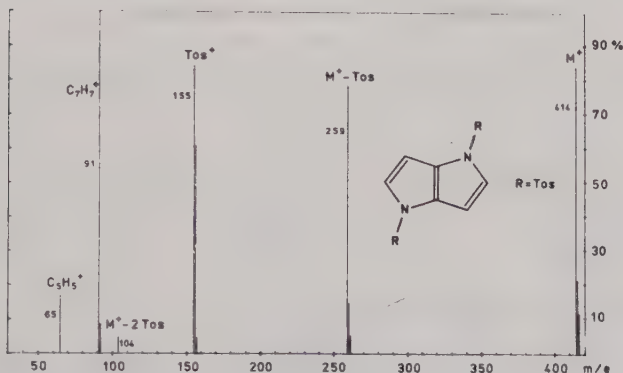


Abb. 109: 70 eV-MS-Spektrum von 33a

C₂₀H₁₈N₂O₄S₂ (414.5) Ber.: C 57.95 H 4.38 N 6.76

p-Tolythiosulfonsäure-S-p-tolylester (34)

Schmp. (Cyclohexan): 70°C, Lit.²⁰⁶: 74 - 76°C.-

IR (KBr): 2920 (C-H), 1590 1488 (Aromaten), 1324, 1140, 817, 808, 654, 590, 523, 509 cm⁻¹.-

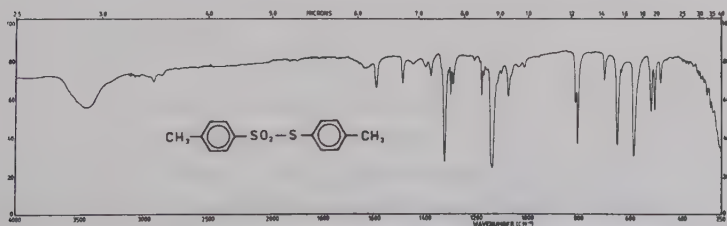


Abb. 110: IR-Spektrum von 34

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250.1 MHz): δ = 2.39 2.43 (s, CH_3), 7.15 - 7.55 (m, m-,o-Aromaten).-

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 62.83 MHz): δ = 21.5 21.7 (2 CH_3), 124.8 127.7 129.5 130.3 136.7 140.7 142.2 144.7 (m-,o-,p-,s-Aromaten).-

MS (70 eV, 60°C): m/e = 280 (4.5%), 279 (7.2), 278 (38.7, M^+), 155 (25.7, (p)- $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2^+$), 139 (100, (p)- $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}^+$), 123 (34.7, (p)- $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-S}^+$), 91 (55.4, C_7H_7^+), 65 (13.5, C_5H_5^+), 45 (10.8).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{S}_2\text{O}_2$	(278.4)	Ber.:	C	60.40	H	5.07	S	23.03
		Gef.:	C	60.09	H	5.06	S	23.38

Darstellung von Dichlortriimin (38j)

Aus 52.05 g NaOH (1.3 mol), gelöst in 220 ml Wasser, wird durch Einleiten von 40.3 g Chlor (0.568 mol) bei -5°C eine Natrium-Hypochlorit-Lösung hergestellt, die anschließend im Meßkolben auf 1 l verdünnt wird.

3.5 ml (2.0 mmol NaOCl) dieser Lösung werden auf 20-25 ml mit Wasser verdünnt und im Verlauf von 30 - 45 min unter Eiskühlung zu einer Lösung von 123 mg cis-Benzoltriimin (1.0 mmol) in 5 ml Wasser zugetropft. Es wird noch 1.5 h weitergerührt, dann 5 mal mit Methylenchlorid extrahiert, getrocknet und i.Vak. in der Kälte eingeengt.

Um Spuren an Monochlortriimin ($R_F \sim 0.1$) und Trichlortriimin ($R_F \sim 0.7$) zu entfernen, wird auf zwei Platten Al_2O_3 basisch (Merck 1064) mit Essigester/Hexan = 1:1 bei 0°C chromatographiert: $R_F = 0.4$. (Wenn nicht unter der UV-Lampe sichtbar, so kurzzeitiges Einwirken von Jod-Dämpfen.) Nach Eluieren mit Methylenchlorid erhält man 108 mg Dichlortriimin (0.56 mmol, 56%) als weißkristalline Verbindung, die für weitere Umsetzungen hinreichend sauber ist. Zur analytischen Charakterisierung wird aus Ether umkristallisiert.

3-Chlor-(1 α ,2 α ,4 α ,5 α ,7 α ,8 α)-3,6,9-triazatetracyclo-
[6.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]nonan (40j)

Monochlortriimin wurde nur ¹H-NMR-spektroskopisch identifiziert, die Reinisolierung gelang nicht. Offensichtlich findet rasche Disproportionierung zu Triimin und Dichlortriimin statt.

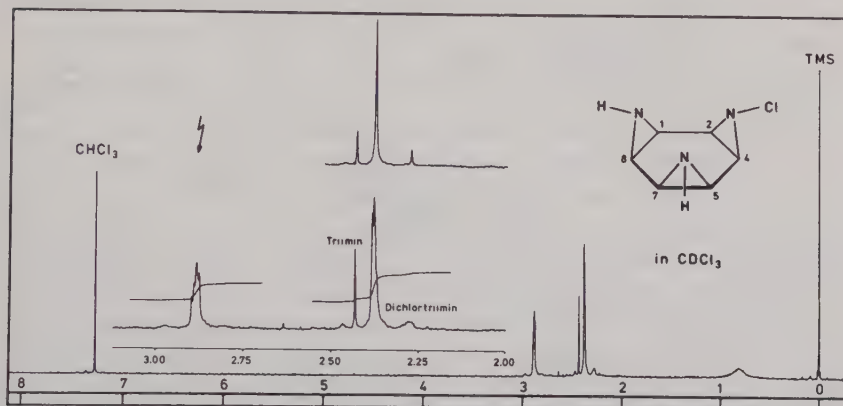


Abb. 111: 250 MHz-¹H-NMR-Spektrum von 40j

¹H-NMR (CDCl₃, 250.1 MHz): δ = 0.82 (br.s, NH), 2.39 (m, 1-,5-,7-,8-H), 2.90 (m, 2-,4-H).

3,6-Dichlor-(1 α ,2 α ,4 α ,5 α ,7 α ,8 α)-3,6,9-triazatetracyclo-
[6.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]nonan (38j)

Schmp. (Et₂O): ab 98°C beginnende Braunfärbung, ab 100°C schwaches Verpuffen.-

IR (KBr): 3255 (N-H), 3030 2930 2860 (C-H), 1398, 1360, 1288, 1236, 1186, 1150, 1043, 1027, 970, 872, 843, 822, 804, 772, 672, 565, 543, 460, 391, 310 (CsJ) cm⁻¹.-

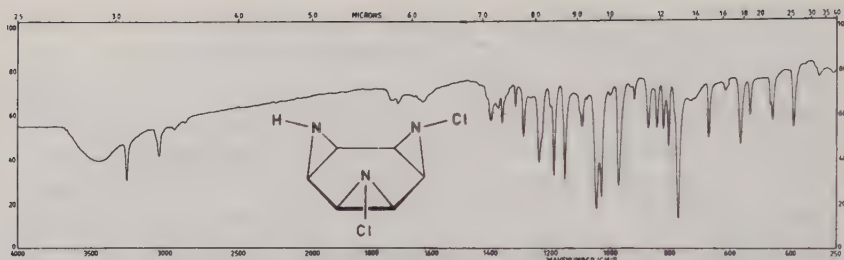


Abb. 112: IR-Spektrum von 38j

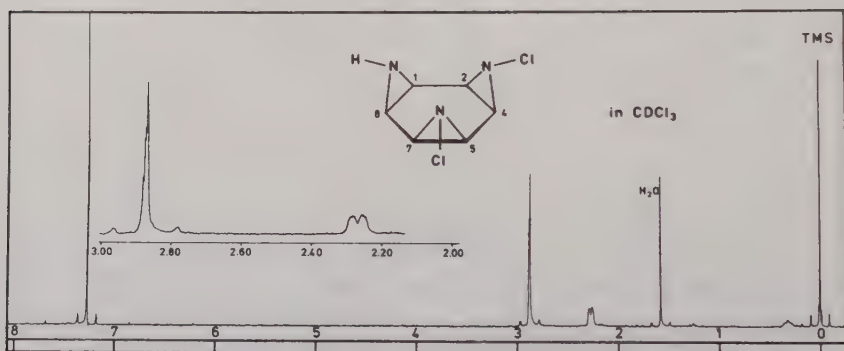


Abb. 113: 250 MHz-¹H-NMR-Spektrum von 38j

¹H-NMR (CDCl₃, 250.1 MHz): δ = 0.32 (br. s, N-H), 2.29 (br. d, 1-,8-H), 2.89 (m, 2-,4-,5-,7-H).-

¹³C-NMR (CDCl₃, 63.83 MHz): δ = 22.8 (C-1,-8), 39.0 (C-2,-7), 41.2 (C-4,-5).-

¹J_{C-1,H} = ¹J_{C-8,H} = 181, ¹J_{C-2,H} = ¹J_{C-7,H} = 178,
¹J_{C-4,H} = ¹J_{C-5,H} = 178 Hz.-

MS (70 eV, 45°C): m/e = 121 (9%), 120 (100, M⁺-Cl, -HCl), 95 (10), 94 (41, M⁺-2Cl, -HCN), 93 (37, M⁺-Cl, -HCl, -HCN), 81 (16), 80 (8), 69 (11), 68 (42), 67 (33), 66 (24), 53 (11), 52 (16), 42 (38), 41 (37), 40 (22), 39 (36).

C₆H₇Cl₂N₃ (192.0) Ber.: C 37.53 H 3.67 N 21.88 Cl 36.92
 Gef.: C 37.48 H 3.89 N 21.77 Cl 37.02

3,8-Dichlor-(1 α ,2 α ,4 α ,7 α)-3,8-diazatricyclo[5.1.0.0^{2,4}]-oct-5-en (39j)

192.0 mg Dichlortriimin 38j (1.0 mmol) werden in ca. 12 ml abs. CH₂Cl₂ und 150 mg abs. Pyridin (1.90 mmol) gelöst, die Lösung unter trockenem Argon auf -78°C abgekühlt und dann 195 mg NOBF₄ (1.67 mmol) zugefügt. Nach wenigen s fällt ein weißer Niederschlag aus der gelben Lösung aus; es wird noch 2 h weitergerührt, mit 10 ml CH₂Cl₂ verdünnt und dann auf Raumtemperatur erwärmt. Mit steigender Temperatur verfärbt sich die Lösung zunehmend braun und Polymere flocken aus. Es wird filtriert, in der Kälte i.Vak. eingeengt und die Lösung bei 0°C auf zwei Platten Al₂O₃ basisch (Merck 1064) mit Essigester/Hexan = 2:3 chromatographiert. Als oberste Fraktion kann bei R_F = 0.77 - 0.85 Dichlordiimin, gefolgt von Pyridin (R_F = 0.62 - 0.75) und nicht identifizierten Nebenprodukten bei R_F = 0.5 - 0.6 isoliert werden. Das Dichlordiimin wird mit CH₂Cl₂ vom Sorptionsmittel eluiert und durch vorsichtiges Umkristallisieren aus Methanol gereinigt. Ausbeute: 27.3 mg (0.15 mmol, 15.4%).

Schmp. (MeOH): beim Erwärmen ab ca. 90°C Verfärbung nach braun, ab 107 - 108°C explosionsartige Zers..-

IR (KBr): 3080 3062 3058 2995 2930 (C-H), 1413, 1356, 1232, 1182, 1044, 969, 957, 892, 788, 731, 607, 568, 500, 395 cm⁻¹.-

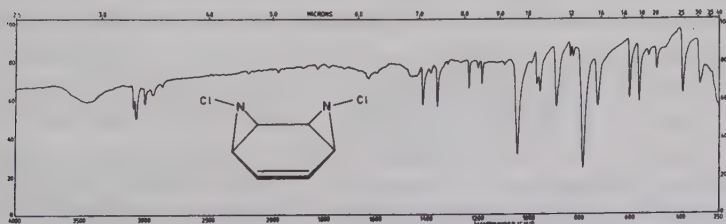


Abb. 114: IR-Spektrum von 39j

¹H-NMR : siehe Abb. 20, Seite 49

^{13}C -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN} \approx 1:1$, 62.83 MHz): $\delta = 40.3$ (C-4, -7),
41.5 (C-1, -2), 127.9 (C-5, -6). -

$^1\text{J}_{\text{C-1,H}} = ^1\text{J}_{\text{C-2,H}} \approx ^1\text{J}_{\text{C-4,H}} = ^1\text{J}_{\text{C-7,H}} \approx 179$,

$^1\text{J}_{\text{C-5,H}} = ^1\text{J}_{\text{C-6,H}} = 168 \text{ Hz.}$ -

MS (70 eV, 45°C): m/e = 143 141 (1.9%, 3.9%, $\text{M}^+ - \text{Cl}$),
142 140 (1.6, 1.9, $\text{M}^+ - \text{HCl}$), 116 114 (26.4, 79.8,
 $\text{M}^+ - \text{Cl}, -\text{HCN}$), 107 (11.6), 106 (98.4, $\text{M}^+ - 2 \text{ Cl}$), 105
(49.6, $\text{M}^+ - \text{Cl}, -\text{HCl}$), 92 (17.1, $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}^+$), 87 (13.6),
80 (52.3), 79 (100, $\text{M}^+ - 2 \text{ Cl}, -\text{HCN}$), 78 (88.4),
65 (37.2, C_5H_5^+), 62 (16.7), 53 (27.9), 52 (76.4,
 C_4H_4^+), 51 (77.9, C_4H_3^+), 50 (31.0), 39 (50.4,
 C_3H_3^+).

$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_2\text{N}_2$	(177.0)	Ber.:	C	40.71	H	3.42	N	15.82
		Gef.:	C	40.55	H	3.30	N	15.91

Hydroxiaminierung von 2,5-Dibrom-(1 α ,2 α ,5 α ,6 α)-7-oxabicyclo-
[4.1.0]hept-3-en (48) mit Chloramin B/-I, OsO₄

A) Umsetzung mit Chloramin B:

1.27 g Dibromid-Gemisch (5.0 mmol, ca. 85% anti-cis-Dibromid
48, ^1H -NMR-spektroskopisch in C_6D_6 abgeschätzt) werden mit
1.67 g frisch hergestelltem Chloramin B Trihydrat (6.25 mmol)
und 2.5 ml OsO₄-Standard-Lösung (500 mg OsO₄ (1.97 mmol) in
olefinfreiem n-Hexan zu 50 ml Volumen gelöst) in 50 ml tert.-
Butylalkohol 10 h bei 60°C gerührt. Rasch tritt Verfärbung
über Gelb, Gelb-grün und Braun nach Schwarz ein. Nach Zusatz
von 50 ml 2.5 proz. Na₂S₂O₅-Lösung wird noch 2 h bei 70°C ge-
rührt, dann i.Vak. zur Trockne eingeengt und in 150 ml Methy-
lenchlorid aufgenommen. Es wird mit 150 ml Wasser ausgeschüt-
telt, mit reichlich MgSO₄ (um letzte Verunreinigungen an
Osmium-Verbindungen zu entfernen) getrocknet und über eine
D-4-Fritte filtriert (Verstopfungsgefahr!). Um mitentstehen-
des Benzolsulfonamid weitgehendst zu entfernen wird mit

1 proz. Na-Hypochlorit-Lösung ausgeschüttelt, getrocknet und i. Vak. eingeengt. Die gelbbraune Lösung kann direkt zur PSC (Kieselgel Merck PF₂₅₄, Nr. 7747, Essigester/Hexan = 1:3) verwendet werden.

Als bestes Ergebnis ließen sich isolieren:

$R_F = 0.05 - 0.17$, 504 mg (1.18 mmol) Aminoalkohol 51m,
34.4% bezogen auf Umsatz.

$R_F = 0.17 - 0.20$, 72 mg unspezifische, nicht identifizierte Nebenprodukte.

$R_F = 0.20 - 0.30$, 95.5 mg ($3.76 \cdot 10^{-1}$ mmol) syn-cis-Dibromid

$R_F = 0.30 - 0.45$, 288 mg (1.83 mmol) Benzolsulfonamid

$R_F = 0.45 - 0.75$, 303 mg (1.19 mmol) Dibromidgemisch
(anti-cis- und trans-Dibromid).

Die Ausbeute an Produkt hängt u.a. sehr empfindlich von den Aufarbeitungsbedingungen ab. Wird nur unvollständig mit Hypochlorit ausgeschüttelt, so stört das Benzolsulfonamid die Trennung ganz erheblich. Wird zu intensiv extrahiert, so sinkt die Ausbeute an Produkt rapide ab, da es durch Salzbildung mit-extrahiert wird. Außerdem kann, dies tritt auch bei Verwendung von Chloramin B ein, das nicht völlig alkali-frei gewaschen war, schon Aziridinbildung durch HBr-Abspaltung eintreten (das Cyclisierungsprodukt hat in dem genannten Fließmittelsystem annähernd denselben R_F -Wert und wird dann zusammen mit dem Hydroxiamin isoliert). Ein weiterer, die Ausbeute drastisch limitierender Faktor ist der Gehalt der Dibromidmischung an anti-cis-Dibromid; es sollte nur hochangereichertes 48 eingesetzt werden.

Da das Hydroxiamin nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte, wurde es als Öl zur Cyclisierung eingesetzt.

B) Umsetzung mit Chloramin T:

2.54 g Dibromidmischung (10.0 mmol) werden wie beschrieben mit 3.52 g Chloramin T Trihydrat (12.5 mmol) umgesetzt. PSC auf Kieselgel (Merck 7747, Chloroform/Aceton = 4:1).

$R_F = 0.42 - 0.53$, 168 mg (0.98 mmol) Tosylamid

$R_F = 0.55 - 0.70$, 436 mg (0.99 mmol) Hydroxiamin 51a
17.3% bezogen auf Umsatz.

$R_F = 0.80 - 0.90$, 1090 mg (4.29 mmol) Bromidmischung.

Viele andere Zonen auf den Dünnschichtplatten mit von Ansatz zu Ansatz wechselnder Intensität erschweren zusätzlich die Isolierung. Mit den unter A) genannten Einschränkungen sind allerdings meist deutlich geringere Ausbeuten an 51a zu erhalten. Eine Erklärung zur deutlich verringerten Ausbeute bei der Umsetzung mit dem käuflichen Chloramin T im Vergleich zum frisch hergestellten Chloramin B könnte u.a. in der Konsistenz bzw. dem Aktivitätsverlust durch zu lange Lagerung zu finden sein.

DL-(N-p-Tolylsulfonyl)amino-2,5-dibrom-(1 α ,2 α ,3 β ,4 β ,5 α ,6 α)-7-oxabicyclo[4.1.0]heptan-3-ol (51a)

Schmp. (CH_2Cl_2): 115 - 116°C.-

IR (KBr): 3500 (OH), 3245 (N-H), 2915 (C-H), 1595 1490 (Aromaten), 1422, 1328, 1308, 1150, 1088, 911, 809, 769, 746, 701, 663, 609, 550 cm^{-1} .-

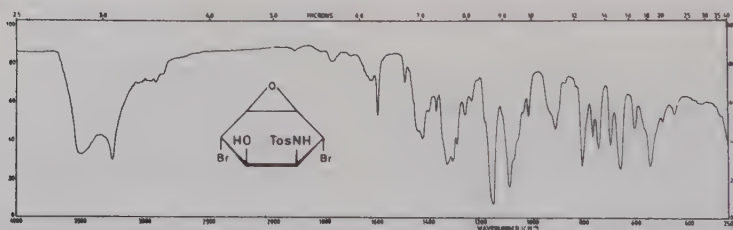


Abb. 115: IR-Spektrum von 51a

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 21, Seite 58

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 25.15 MHz): $\delta = 21.6$ (CH_3), 42.9 44.9 (C-2,-5), 56.5 56.6 56.8 (C-1,-4,-6), 70.3 (C-3), 127.3 (o-Aromaten), 130.0 (m-Aromaten), 137.2 (s-Aromat), 144.2 (p-Aromat).-

MS (70 eV, 120°C): m/e = 443, 441, 439 (0.2%, 0.3%, 0.2%, M⁺),
 362, 360 (19.3, 18.9, M⁺-Br), 344, 342 (4.6, 4.0,
 M⁺-Br, -H₂O), 278, 276 (29.8, 31.1), 155 (63.9,
 CH₃C₆H₄SO₂⁺), 139 (5.9, CH₃C₆H₄SO⁺), 108 (12.6),
 91 (100.0, C₇H₇⁺), 85 (8.2), 65 (10.1, C₅H₅⁺), 39
 (4.6, C₃H₃⁺).

C₁₃H₁₅Br₂NO₄S (441.2) Ber.: C 35.39 H 3.43 N 3.18
 Gef.: C 35.20 H 3.40 N 3.25

Cyclisierung der Hydroxiamine 51m und 51a mit DBN / THF

A) DL-3-Benzolsulfonyl-6-brom-(1α,2α,4α,5β,6α,7α)-8-oxa-
3-azatricyclo[5.1.0.0^{2,4}]octan-5-ol (52m)

214 mg Aminoalkohol 51m (0.5 mmol) werden in ca. 5 - 8 ml
 wasserfr. THF (frisch über LAH dest.) gelöst und mit 68 mg
 DBN (0.55 mmol, 10% Überschuß) versetzt). Bereits wenige s
 später fällt ein weißer Niederschlag aus. Nach 1 h Stehen bei
 20°C wird die braun-gelbe Lösung filtriert, i.Vak. zur Trock-
 ne eingengt und mit Chloroform/Aceton = 5:1 über eine klei-
 ne Kieselgel-Säule (Ø = 1.5 cm, h = 5 cm) filtriert. Das
 farblose Eluat wird i.Vak. eingengt und aus Ether umkristal-
 lisiert. Ausbeute: 154 mg (0.44 mmol, 89%).

DC-Verhalten (Kieselgel MN PUV₂₅₄, Chloroform/Aceton = 10:1):
 R_F = 0.47 - 0.60.

Schmp. (CH₂Cl₂/Et₂O): 127°C.-

IR (KBr): 3485 (OH), 3070 3040 2960 2925 2855 (C-H),
 1587 1450 (Aromaten), 1411, 1330, 1320, 1276,
 1165, 1093, 1073, 1041, 969, 893, 754, 743, 689,
 608, 583, 563 cm⁻¹.-

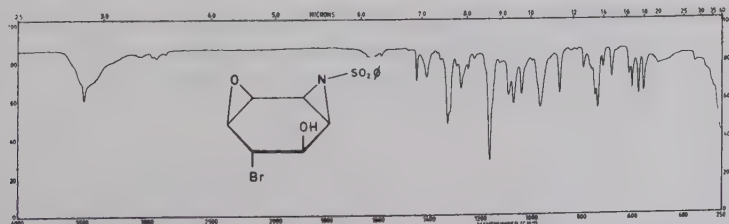


Abb. 116: IR-Spektrum von 52m

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 22, Seite 62

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 90.52 MHz): δ = 35.0 (C-4), 35.6 (C-2),
44.1 (C-6), 47.8 (C-1), 52.7 (C-7), 64.4 (C-5),
127.9 (o-Aromaten), 129.3 (m-Aromaten), 134.1
(p-Aromat), 137.3 (s-Aromat).-

MS (70 eV, 120°C): m/e = 346, 344 (0.7%, 0.7%, M^+-H),
318, 316 (24.0, 23.4, M^+-CHO), 266 (13.9, M^+-Br),
238 (33.8, $\text{M}^+-\text{Br}, -\text{CO}$ oder $-\text{HCN}, -\text{H}$), 220 (10.7,
 $\text{M}^+-\text{Br}, -\text{CO}, -\text{H}_2\text{O}$), 210 (39.5, $\text{M}^+-\text{Br}, -\text{CO}, -\text{HCN}, -\text{H}$),
206, 204 (25.4, 26.4, $\text{M}^+-\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_2$), 188, 186 (7.1,
6.8, $\text{M}^+-\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_2, -\text{H}_2\text{O}$), 179, 177 (6.9, 8.2, M^+-
 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_2, -\text{HCN}$), 161 (5.8), 160, 158 (11.1, 11.6,
 $\text{M}^+-\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_2, -\text{CO}, -\text{H}_2\text{O}$), 141 (100, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_2^+$),
137 (37.7), 135 (40.2), 125 (55.7, $\text{M}^+-\text{Br}, -\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_2$),
124 (37.3), 108 (14.6, $\text{M}^+-\text{Br}, -\text{OH}, -\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_2$), 98
(23.0), 97 (78.7), 96 (61.1), 82 (82.0), 81 (37.9),
80 (27.0), 78 (39.9), 77 (71.3), 70 (48.4), 69
(32.4), 53 (15.6), 51 (56.4, C_4H_3^+), 43 (18.0),
41 (32.4, C_3H_3^+).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{BrNO}_4\text{S}$ (346.2) Ber.: C 41.63 H 3.49 N 4.05 S 9.26
Gef.: C 41.52 H 3.28 N 4.26 S 9.41

B) DL-6-Brom-3-(p-tolylsulfonyl)-(1 α ,2 α ,4 α ,5 β ,6 α ,7 α)-8-oxa-
3-azatricyclo[5.1.0.0^{2,4}]octan-5-ol (52a)

Durchführung der Reaktion wie unter A) beschrieben.

Chromatographisches Verhalten (Kieselgel Merck PF₂₅₄ Nr. 7747,
Chloroform/Aceton = 5:1) : R_F = 0.55 - 0.65.

Schmp. (Et_2O) : 140°C .-

IR (KBr): 3700 - 3100 (OH), 3045 2920 (C-H), 1594 1493
(Aromaten), 1326, 1162, 1085, 1068, 1032, 960,
887, 760, 730, 670, 560, 553 cm^{-1} .-

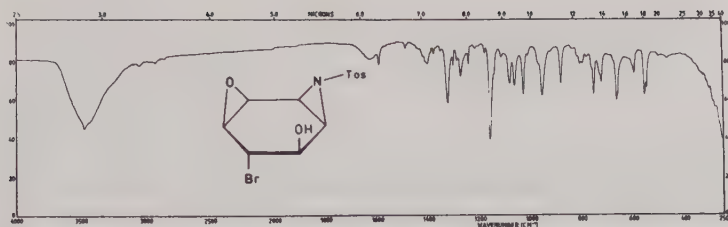


Abb. 117: IR-Spektrum von 52a

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 360 MHz): δ = 2.45 (s, CH_3), 2.83 (d, OH), 3.19 (t, 4-H), 3.44 (dd, 2-H), 3.49 (m, 7-H), 3.63 (t, 1-H), 4.24 (m, 5-H), 4.31 (t, 6-H), 7.37 (d, m-Aromaten), 7.86 (d, o-Aromaten). -
 $J_{1,2} = 3 - 3.5$, $J_{1,7} = 3 - 3.5$, $J_{2,4} = 7.0$,
 $J_{4,5} = 7.0$, $J_{5,6} \sim 3$, $J_{5,7} = 0.5 - 1$, $J_{5,\text{OH}} = 11.5$,
 $J_{6,7} \sim 3$ Hz. -

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 25.15 MHz): δ = 21.7 (CH_3), 34.8, 35.5 (C-2,-4), 44.2 (C-6), 47.9 (C-1), 52.7 (C-7), 64.4 (C-5), 128.1 (o-Aromaten), 129.9 (m-Aromaten), 134.5 (s-Aromat), 145.3 (p-Aromat). -

MS (70 eV, 125°C): m/e = 361, 359 (1.4%, 1.5%, M^+), 332, 330 (10.0, 9.6, $\text{M}^+ - \text{CHO}$), 280 (10.7, $\text{M}^+ - \text{Br}$), 253 (3.2), 252 (19.1, $\text{M}^+ - \text{Br}, -\text{CO}$ oder $-\text{HCN}, -\text{H}$), 234 (4.5, $\text{M}^+ - \text{Br}, -\text{CO}, \text{H}_2\text{O}$), 224 (24.8, $\text{M}^+ - \text{Br}, -\text{CO}, -\text{HCN}, -\text{H}$), 206, 204 (18.5, 18.0, $\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2$), 160, 158 (4.3, 4.2, $\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2, -\text{CO}, -\text{H}_2\text{O}$), 155 (41.0, $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2^+$), 139 (18.7, $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}^+$), 138 (11.8), 135 (12.3), 125 (14.8, $\text{M}^+ - \text{Br}, -\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2$), 124 (15.0, $\text{M}^+ - \text{HBr}, -\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2$), 108 (11.2, $\text{M}^+ - \text{Br}, -\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2, -\text{OH}$), 97 (26.7), 96 (21.0), 92 (14.4), 91 (100, C_7H_7^+), 82 (39.4), 81 (15.0), 80 (13.7), 70 (15.9), 69 (10.3), 68 (10.9), 65 (25.1, C_5H_5^+), 41 (12.9), 39 (9.6).

$C_{13}H_{14}BrNO_4S$ (360.2)

Ber.: C 43.35 H 3.92 N 3.89 S 8.90 Br 22.18

Gef.: C 43.16 H 3.80 N 3.73 S 8.70 Br 22.34

DL-3-Benzolsulfonyl-6-brom-(1 α ,2 α ,4 α ,5 β ,6 α ,7 α)-8-oxa-3-aza-
tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]octan-5-ol-acetat (58m)

173 mg Alkohol 52m (0.50 mmol) werden in 5 ml abs. Methylenchlorid gelöst, mit ca. 100 mg abs. Triethylamin (ca. 1 mmol) und ca. 100 mg Acetanhydrid (ca. 1 mmol) versetzt und dann eine Spatelspitze p-Dimethylamino-pyridin als Acylierungskatalysator zugefügt, worauf sich die Lösung zum Sieden erwärmt. Man läßt noch 1 h bei 20°C stehen, gibt dann ca. 100 mg Methanol (ca. 3.1 mmol) zu, worauf die Lösung erneut aufsieht. Nach 30 min wird i.Vak. zur Trockne eingeeengt und mit Chloroform/Aceton = 5:1 über Kieselgel (MN 60, Ø = 1.5 cm, h = 5 cm) filtriert. Das farblose Eluat wird eingeeengt und aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeute: 175 mg (0.45 mmol, 90.1%).

Schmp. (EtOH): 123°C.-

IR (KBr): 2925 2850 (C-H), 1743 (C=O), 1585 1452 (Aromaten),
1326, 1240, 1226, 1170, 1159, 1090, 1057, 1029,
970, 894, 757, 752, 688, 600, 573, 558 cm⁻¹.-

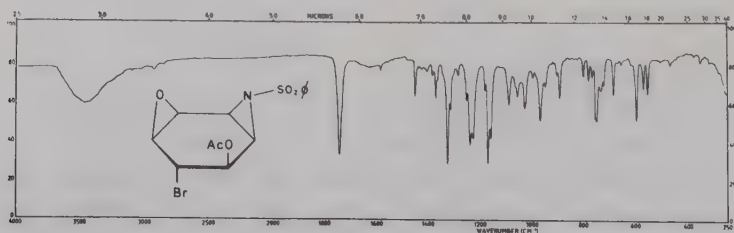


Abb. 118: IR-Spektrum von 58m

¹H-NMR : siehe Abb. 23, Seite 63

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 90.52 MHz): δ = 20.2 (CH_3), 35.5 (C-2), 37.5 (C-4), 43.1 (C-6), 47.3 (C-1), 53.9 (C-7), 69.2 (C-5), 128.3 (o-Aromaten), 129.1 (m-Aromaten), 133.9 (p-Aromat), 137.3 (s-Aromat), 159.6 (C=O).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{BrNO}_5\text{S}$ (388.2)

Ber.: C 43.31 H 3.63 N 3.61 S 8.26

Gef.: C 43.20 H 3.55 N 3.80 S 8.31

Die Veresterung der sterisch abgeschirmten Hydroxyl-Gruppe sollte unter Verwendung von p-Dimethylamino-pyridin als Katalysator erfolgen, andernfalls unter konventionellen Bedingungen (Pyridin/Acetanhydrid) infolge der geringen Reaktionsgeschwindigkeit sich auch etwas Cyclisierungsprodukt, cis-Bisoxa-aza-tris- σ -homobenzol, bildet (s. unter 58a).

DL-6-Brom-3-(p-tolylsulfonyl)-(1 α ,2 α ,4 α ,5 β ,6 α ,7 α)-8-oxa-3-azatricyclo[5.1.0.0^{2,4}]octan-5-ol-acetat (58a)

54.3 mg Alkohol 52a (0.15 mmol) werden in 2 ml abs. Pyridin aufgenommen und mit 1 ml Acetanhydrid versetzt. Nach 2 d bei 20°C wird i.Vak. zur Trockne eingeengt und der braune Rückstand auf Kieselgel chromatographiert (MN PUV₂₅₄, Chloroform/Aceton = 5:1). Es lassen sich isolieren

R_F = 0.20 - 0.34, 8.0 mg ($2.86 \cdot 10^{-2}$ mmol, 19.0%)
cis-Bisoxa-aza-tris- σ -homobenzol (44a).

R_F = 0.56 - 0.73, 38.4 mg ($9.55 \cdot 10^{-2}$ mmol, 63.3%)
Acetat 58a, 70.5% bez. auf Umsatz.

R_F = 0.73 - 0.86, 5.5 mg ($1.53 \cdot 10^{-2}$ mmol, 10.0%)
Ausgangsmaterial 52a.

Schmp. (EtOH): 127°C.-

IR (KBr): 3085 3005 2960 2920 (C-H), 1743 (C=O), 1595
1495 (Aromaten), 1322, 1223, 1160, 1035, 955,
833, 807, 743, 679, 666, 591, 551 cm^{-1} .-

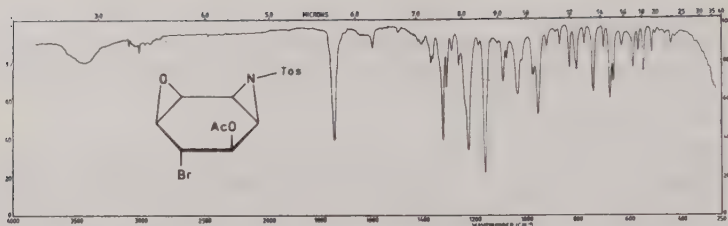


Abb. 119: IR-Spektrum von 58a

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 270 MHz): δ = 1.82 (s, CH_3), 2.47 (s, CH_3 -Tosyl), 3.19 (dd, 4-H), 3.44 (dd, 2-H), 3.46 (dd, 7-H), 3.49 (t, 1-H), 4.06 (dd, 6-H), 5.21 (dd, 5-H), 7.36 (d, m-Aromaten), 7.84 (d, o-Aromaten).-

$J_{1,2} = 3.5$, $J_{1,7} = 3.5$, $J_{2,4} = 7.0$,

$J_{4,5} = 4.0$, $J_{5,6} = 7 - 7.5$, $J_{6,7} = 2 - 2.5 \text{ Hz.}$ -

MS (70 eV, 130°C): m/e = 344, 342 (0.4%, 0.4%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{COO}$), 322 (4.0, $\text{M}^+ - \text{Br}$), 280 (34.7, $\text{M}^+ - \text{Br} - \text{CH}_2\text{CO}$), 262 (5.0, $\text{M}^+ - \text{Br} - \text{CH}_3\text{COO}$), 248, 246 (6.4, 6.5, $\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2$), 206, 204 (9.7, 10.5, $\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2 - \text{CH}_2\text{CO}$), 167 (4.0, $\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2 - \text{Br}$), 155 (51.6, $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2^+$), 139 (15.3, $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}^+$), 124 (12.5, $\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2 - \text{Br} - \text{CH}_3\text{CO}$), 91 (73.8, C_7H_7^+), 65 (12.9, C_5H_5^+), 43 (100, CH_3CO^+).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{BrNO}_5\text{S}$ (402.3)

Ber.: C 44.79 H 4.01 N 3.48 S 7.97

Gef.: C 44.22 H 3.80 N 3.41 S 7.58

DL-3-Benzolsulfonyl-6-brom-(1 α ,2 α ,4 α ,5 β ,6 α ,7 α)-8-oxa-3-aza-tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]octan-5-ol-(p-toluolsulfonat) (59m)

173 mg Alkohol 52m (0.50 mmol) werden in ca. 5 ml abs. Pyridin gelöst und mit 220 mg Tosylanhydrid (0.67 mmol, 35% Überschuß) bei 0°C versetzt. Nach 2 d Stehen bei 20°C wird das

Pyridin 1.Vak. abgezogen, der ölige braune Rückstand in Chloroform/Aceton = 5:1 aufgenommen und über eine kleine Kieselgelsäule ($\emptyset = 1.5$ cm, $h = 10$ cm) filtriert. Überschüssiges Tosylanhydrid ($R_F = 0.72 - 0.85$) und Pyridinium-Tosylat ($R_F = 0.00 - 0.22$) werden mittels PSC (Kieselgel, Methylenchlorid) abgetrennt, bei $R_F = 0.38 - 0.56$ werden 211.7 mg Tosylat 59m (0.42 mmol, 84.6%) isoliert; aus Methylenchlorid/Ether = 1:10 watteartig verfilzte farblose Kristalle.

Schmp. ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O} = 1:10$): $181.5^\circ\text{C}.$ -

IR (KBr): 3070 3045 3010 2910 2855 (C-H), 1599 1450 (Aromaten), 1374, 1346, 1326, 1192, 1179, 1166, 1090, 965, 955, 912, 858, 820, 812, 736, 726, 674, 608, 571, 556, $530\text{ cm}^{-1}.$ -

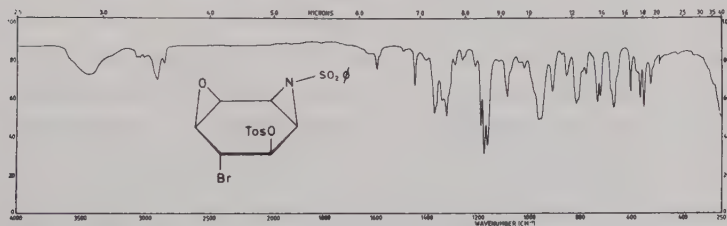


Abb. 120: IR-Spektrum von 59m

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): siehe Abb. 24, Seite 63

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Aceton): siehe Abb. 24, Seite 63

$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Aceton, 90.52 MHz): $\delta = 21.6$ (CH_3), 37.1 (C-2), 41.3 (C-4), 44.8 (C-6), 48.6 (C-1), 56.0 (C-7), 78.4 (C-5), 128.8 129.2 (o-Aromaten), 130.3 130.9 (m-Aromaten), 133.7 (s-Aromat von Tosyl), 135.0 (p-Aromat von Benzolsulfonyl), 138.3 (s-Aromat von Benzolsulfonyl), 146.6 (p-Aromat von Tosyl).-

MS (70 eV, $150 - 170^\circ\text{C}$): $m/e = 501$, 499 (1.5%, 1.3%, M^+), 420 (5.5, $\text{M}^+ - \text{Br}$), 392 (6.8, $\text{M}^+ - \text{Br} - \text{CO}$), 360, 358 (7.0, 6.8, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$), 346, 344 (0.8, 0.8, $\text{M}^+ - \text{Tos}$),

279 (3.0, $M^+-Br, -C_6H_5SO_2$), 250 (3.4, $M^+-Br, -C_6H_5SO_2, -HCO$), 236 (5.0, $M^+-Br, -Tos, -HCO$), 220 (8.0, $M^+-Br, -OTos, -HCO$), 155 (100.0, $C_7H_7SO_2^+$), 141 (16.5, $C_6H_5SO_2^+$), 139 (5.3, $C_7H_7SO^+$), 125 (5.5, $C_6H_5SO^+$), 124 (7.9, $M^+-Br, -Tos, -C_6H_5SO_2$), 91 (58.8, $C_7H_7^+$), 82, 80 (9.8, 10.0, HBr^+), 77 (32.7, $C_6H_5^+$), 65 (6.0, $C_5H_5^+$), 51 (4.9, $C_4H_3^+$), 39 (2.6).

$C_{19}H_{18}BrNO_6S_2$ (500.4)

Ber.:	C	45.61	H	3.63	N	2.80	S	12.82
Gef.:	C	45.48	H	3.53	N	2.81	S	13.07

9-Benzolsulfonyl-(1 α ,2 α ,4 α ,5 α ,7 α ,8 α)-3,6-dioxa-9-azatetra-
cyclo[6.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]nonan (44m)

Wird bei der Cyclisierung des Hydroxiamins 51m mit DBN/THF zum Mono-Cyclisierungsprodukt 52m mit größerem Überschuß an Base gearbeitet, so entsteht neben teerartigen Zersetzungsprodukten zu wenigen Prozent das Trishomobenzol 44m.
Besser gelingt die Cyclisierung bei Verwendung von Na-Glycolat als Base: 214 mg Hydroxiamin 51m (0.50 mmol) werden als öliges Rohprodukt in ca. 5 ml frisch über LAH dest. THF gelöst, mit 92 mg Mononatriumglycolat (0.55 mmol, 10% Überschuß) und 2 Spatelspitzen Al_2O_3 basisch versetzt und 2 h bei 20°C gerührt. Es wird abfiltriert, nachgewaschen und die braune Lösung auf Kieselgel mit Chloroform/Aceton = 5:1 chromatographiert. Es werden 24.4 mg Monocyclisierungsprodukt 52m ($7.05 \cdot 10^{-2}$ mmol, 14.1%) und 63.9 mg cis-Bisoxa-aza-tris- σ -homobenzol 44m ($2.41 \cdot 10^{-1}$ mmol, 48.2%) bei $R_f = 0.26-0.32$ isoliert.

Diese Reaktion ist nicht optimiert und erbringt unter anderen Reaktionsbedingungen ev. höhere Ausbeuten.

Am vorteilhaftesten ist die Cyclisierung des Bromhydrins 52m. 173 mg Alkohol (0.50 mmol) werden in 3 ml frisch abs. THF gelöst und mit 62 mg frisch sublimierten K-tert.butylat

(0.55 mmol, 10% Überschuß) versetzt. Nach 2 h Rühren bei 20°C wird die braune Lösung über eine kleine Kieselgel-säule ($\emptyset = 1.5$ cm, $h = 5$ cm) filtriert und mit Chloroform/Aceton = 5:1 nachgewaschen. Die nahezu farblose Lösung wird i.Vak. eingengt und der Rückstand aus Methylenchlorid umkristallisiert, Ausbeute: 85.5 mg (0.32 mmol, 64.5%).

Schmp. (CH_2Cl_2): 211°C (Zers.).-

IR (KBr): 3085 3065 3040 3010 2935 2905 (C-H), 1585 1453 (Aromaten), 1422, 1373, 1338, 1328, 1316, 1295, 1274, 1164, 1085, 1060, 1001, 988, 932, 848, 790, 769, 751, 695, 632, 604, 582, 533 cm^{-1} .-

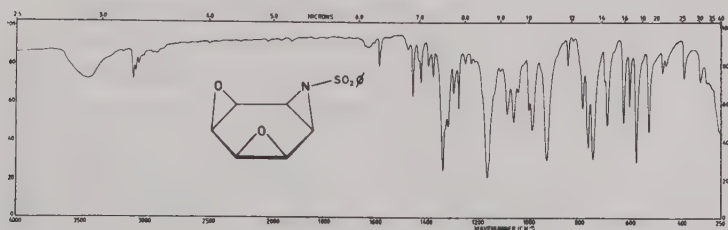


Abb. 121: IR-Spektrum von 44m

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 25/26, Seite 65/66

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 360 MHz): $\delta = 3.22$ (m, 1-,8-H), 3.36 (m, 2-,7-H), 3.39 (m, 4-,5-H), 7.66 (m, m-Aromaten), 7.77 (m, p-Aromat), 7.95 (m, o-Aromaten).-

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 62.83 MHz): $\delta = 33.5$ (C-1,-8), 43.5, 45.9 (C-2,-4,-5,-7), 128.1 (o-Aromaten), 129.4 (m-Aromaten), 134.1 (p-Aromat), 137.7 (s-Aromat).-

MS (70 eV, 125°C): $m/e = 266$ (1.0%, $\text{M}^+ + \text{H}$), 236 (5.1, $\text{M}^+ - \text{CHO}$), 141 (18.2, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2^+$), 125 (14.7), 124 (100.0, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$), 96 (13.3, $\text{C}_5\text{H}_6\text{NO}^+$), 86 (14.8), 85 (12.3), 84 (26.7), 83 (10.8), 82 (10.2), 78 (13.6), 77 (92.4, C_6H_5^+), 69 (16.1), 68 (18.6), 66 (13.6), 51 (27.8, C_4H_3^+), 49 (10.2), 46 (10.6), 41 (30.1), 39 (11.9).

$C_{12}H_{11}NO_4S$ (265.3)

Ber.:	C	54.33	H	4.18	N	5.28	S	12.09
Gef.:	C	54.17	H	3.96	N	5.31	S	11.99

9-(p-Tolylsulfonyl)-(1 α ,2 α ,4 α ,5 α ,7 α ,8 α)-3,6-dioxa-9-aza-tetracyclo[6.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]nonan (44a)

Die Darstellung erfolgt auf entsprechende Weise wie das 9-Benzolsulfonyl-Derivat.

Schmp. (Et₂O): 219 - 220°C (Zers.).-

IR (KBr): 3040 3020 2920 2845 (C-H), 1595 (Aromaten), 1328, 1324, 1304, 1270, 1159, 1088, 1051, 986, 925, 918, 771, 742, 671, 626, 601, 551, 530 cm⁻¹.-

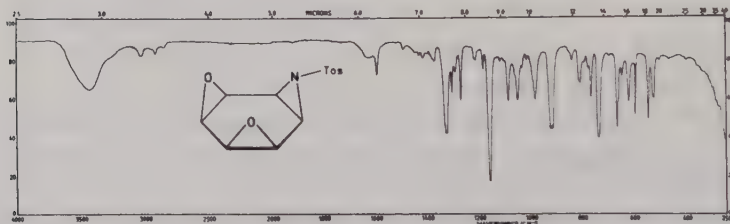


Abb. 122: IR-Spektrum von 44a

¹H-NMR (CD₃CN, 360 MHz): δ = 2.45 (s, CH₃), 3.18 (m, 1-,8-H), 3.35 (m, 2-,7-H), 3.38 (m, 4-,5-H), 7.44 (d, m-Aromaten), 7.79 (m, o-Aromaten).-

¹³C-NMR (CDCl₃, 25.15 MHz): δ = 21.7 (CH₃), 33.3 (C-1,-8), 43.5, 45.9 (C-2,-4,-5,-7), 128.1 (o-Aromaten), 130.0 (m-Aromaten), 134.2 (s-Aromat), 145.0 (p-Aromat).-

MS (70 eV, 165°C): m/e = 279 (5.8%, M⁺), 250 (17.0, M⁺-CHO), 234 (10.5, M⁺-CHO₂), 155 (67.0, C₇H₇SO₂⁺), 139 (27.5, C₇H₇SO⁺), 125 (27.5), 124 (94.5, M⁺-C₇H₇SO₂), 112 (10.5), 96 (46.0, M⁺-Tos,-CO oder -HCN), 92 (26.5), 91 (100.0, C₇H₇⁺), 89 (16.0), 82 (14.0),

78 (10.5), 71 (10.0), 70 (19.0), 69 (57.5),
68 (56.0), 67 (12.0), 66 (48.0), 65 (71.5, $C_5H_5^+$),
63 (12.0), 53 (10.5), 51 (13.0, $C_4H_3^+$), 42 (21.0),
41 (74.5), 40 (13.5), 39 (50.0, $C_3H_3^+$).

$C_{13}H_{13}NO_4S$ (279.3)

Ber.: C 55.90 H 4.69 N 5.01 S 11.48

Gef.: C 55.72 H 4.42 N 4.88 S 11.53

7-Benzolsulfonyl-7H-1,4,7-dioxazonin (60m)

Bisoxa-azahomobenzol 44m wird in einem dickwandigen ^1H -NMR-Röhrchen in entgaster $CDCl_3$ -Lösung 1.5 h auf $200^\circ C$ erhitzt. Dann ist laut ^1H -NMR-Kontrolle die Umwandlung nahezu quantitativ, Ausgangsmaterial nur mehr in Spuren vorhanden. Zur Reinigung wird die hellbraune Lösung über eine kleine Kieselgelsäule filtriert (Chloroform/Aceton = 5:1, $R_F \approx 0.7 - 0.8$).

Schmp. (Ether) : $63^\circ C$

IR (KBr) : 3095 3070 3020 2995 (C-H), 1675 1653 (C=C),
1450, 1400, 1393, 1360, 1321, 1298, 1169, 1120,
1084, 978, 913, 745, 687, 647, 595, 573, 515 cm^{-1} .

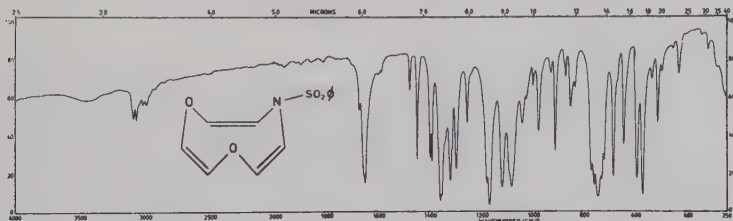


Abb. 123: IR-Spektrum von 60m

^1H -NMR : siehe Abb. 27, Seite 68

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 62.83 MHz): $\delta = 112.5$ (C-6,-8), 127.5
(o-Aromaten), 129.3 (m-Aromaten), 133.4 (p-Aromat),
133.5 (C-5,-9 ?), 137.2 (C-2,-3 ?).

$C_{12}H_{11}NO_4S$ (265.3)

Ber.:	C	54.33	H	4.18	N	5.28	S	12.09
Gef.:	C	53.92	H	3.96	N	5.28	S	12.23

Katalytische Hydrierung des Bromhydrins 52m

42.1 mg Bromhydrin 52m ($1.22 \cdot 10^{-1}$ mmol) werden in ca. 5 ml abs. Essigester gelöst, mit 2 Tropfen Triethylamin und 1 Spatelspitze Engelhard-Katalysator (10% Pd auf Aktivkohle) versetzt und unter stetem Schütteln in einer Mikrohydrierapparatur umgesetzt. Im Verlauf von 20 - 25 min werden ca. 2.9 - 3.0 ml Wasserstoff aufgenommen; die Reaktionsgeschwindigkeit bei Abbruch der Reaktion ist nur unwesentlich langsamer als zu Beginn. Der Katalysator wird abfiltriert, der Rückstand i.Vak. eingeengt und durch PSC (Kieselgel, Chloroform/Aceton = 5:1) aufgetrennt. Es werden isoliert

- 1) $R_F = 0.08 - 0.14$ 10.6 mg ($3.94 \cdot 10^{-2}$ mmol)
7-Benzolsulfonyl-(1 α ,2 β ,5 β ,6 α)-7-azabicyclo[4.1.0]-heptan-2,5-diol 63m, Ausbeute: 44.5% bezogen auf Umsatz.
- 2) $R_F = 0.14 - 0.20$ 12.7 mg ($4.72 \cdot 10^{-2}$ mmol)
DL-3-(N-Benzolsulfonyl)amino-4-hydroxi-(3 α ,4 α)-cyclohexanon 64m, Ausbeute: 53.4% bezüglich Umsatz.
- 3) $R_F = 0.63 - 0.76$ 11.5 mg ($3.31 \cdot 10^{-2}$ mmol)
Ausgangsmaterial 52m.

Wird die Hydrierung unter drastischeren Bedingungen vorgenommen, so läßt sich kein Diol 63m mehr nachweisen, lediglich das Keton 64m und Spuren DL-cis-2-(N-Benzolsulfonyl)aminocyclohexanol 65m:

60.0 mg Bromhydrin 52m ($1.73 \cdot 10^{-1}$ mmol), 10 ml Essigester, 35 - 40 mg Triethylamin (~ 0.35 mmol), 2 Spatelspitzen Engelhard-Katalysator, 15 h Reaktionsdauer. Es werden isoliert: 17.6 mg Keton 64m ($6.53 \cdot 10^{-2}$ mmol, 37.7%) und 2.7 mg Aminoalkohol 65m ($1.06 \cdot 10^{-2}$ mmol, 6.1%) bei $R_F = 0.34 - 0.40$.

7-Benzolsulfonyl-(1 α ,2 β ,5 β ,6 α)-7-azabicyclo[4.1.0]heptan-2,5-diol (63m)

Da diese Verbindung bislang nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte, wurde sie nur ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch charakterisiert.

^1H -NMR : siehe Abb. 28, Seite 70

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 62.83 MHz): δ = 27.1 (C-3,-4), 46.4 (C-1,-6), 63.3 (C-2,-5), 128.3 (o-Aromaten), 129.5 (m-Aromaten), 134.3 (p-Aromat), 137.2 (s-Aromat).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_4\text{S}$ (269.3) Ber.: C 53.52 H 5.61 N 5.20

DL-3-(N-Benzolsulfonyl)amino-4-hydroxi-(3 α ,4 α)-cyclohexanon (64m)

Schmp. (CHCl_3): 135 - 136°C.-

IR (KBr): 3405 (br. OH), 3155 (br. NH), 2965 2925 2895 (C-H), 1714 (C=O), 1460, 1448, 1320, 1312, 1206, 1157, 1088, 1050, 956, 939, 756, 721, 690, 596, 575 cm^{-1} .-

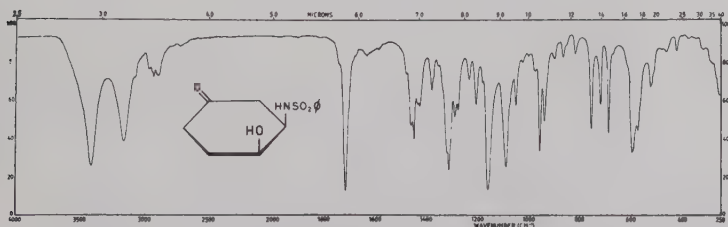


Abb. 124: IR-Spektrum von 64m

^1H -NMR : siehe Abb. 29, Seite 71

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 62.83 MHz): δ = 29.6 (C-6), 35.2, 43.7 (C-2,-5), 55.8 (C-3), 67.6 (C-4), 127.4 (o-Aromaten), 129.9 (m-Aromaten), 133.5 (p-Aromat).-

Die Signale für s-Aromat und C-1 sind wegen zu geringer Intensität nicht zu erkennen.

MS (70 eV, 150°C): m/e = 225 (6.1%, $M^+ - C_2H_4O$), 210 (5.5, $M^+ - C_3H_7O$), 183 (10.5, $C_6H_5SO_2NH-CH=CH_2^+$), 141 (25.1, $C_6H_5SO_2^+$), 128 (100.0, $M^+ - C_6H_5SO_2$), 125 (3.9, $C_6H_5SO^+$), 119 (9.9), 85 (69.3, $C_4H_5O_2^+$), 78 (13.8), 77 (73.4, $C_6H_5^+$), 57 (14.1), 51 (26.1, $C_4H_3^+$), 44 (22.9), 43 (14.9).

$C_{12}H_{15}NO_4S$ (269.3)

Ber.: C 53.52 H 5.61 N 5.20 S 11.91

Gef.: C 53.30 H 5.42 N 5.23 S 12.21

DL-cis-2-(N-Benzolsulfonyl)amino-cyclohexanol (65m)

Der Aminoalkohol 65m entsteht in geringer Ausbeute bei der Perhydrierung des Bromhydrins 52m. Eine unabhängige Synthese erfolgt durch Hydroxiaminierung von Cyclohexen.

2.05 g Cyclohexen (25.0 mmol) werden in 125 ml Chloroform gelöst, mit 285 mg TEBA (1.25 mmol), 8.36 g Chloramin B Trihydrat (31.2 mmol) und 12.5 ml OsO_4 -Standard-Lösung (1.00 g OsO_4 (3.93 mmol) + 1 ml t-Butylhydroperoxid in t-Butanol zu 200 ml gelöst) versetzt und mit 125 ml Wasser bei 55 - 60°C für 15 h heftig gerührt, dann 4 mal mit 1 proz. NaOH-Lösung (gesättigt mit NaCl) ausgeschüttelt, anschließend noch einmal mit konz. NaCl-Lösung. Nach Trocknen mit $MgSO_4$ wird eingeeengt und das hellgelb-kristalline Rohprodukt aus Methylenchlorid/Ether umkristallisiert, Ausbeute: 4.38 g (17.2 mmol, 68.8%).

Schmp. ($CH_2Cl_2/Et_2O = 1:10$): 100.5 - 101°C.-

IR (KBr): 3430 3150 (br. OH, NH), 2940 2865 (C-H), 1448 (Aromat), 1320, 1310, 1290, 1156, 1090, 966, 934, 890, 756, 720, 691, 603, 593, 568 cm^{-1} .-

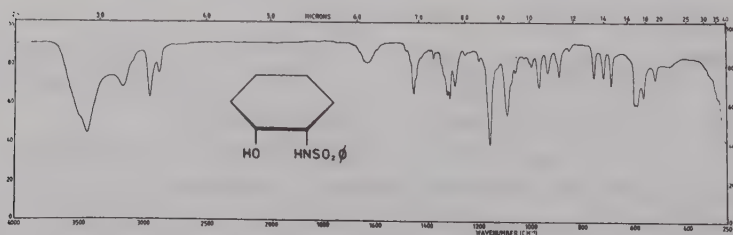


Abb. 125: IR-Spektrum von 65m

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 30, Seite 72

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 90.52 MHz): δ = 19.7, 23.4 (C-4,-5),
27.8, 31.5 (C-3,-6), 55.4 (C-2), 68.9 (C-1),
126.9 (o-Aromaten), 129.1 (m-Aromaten), 132.6
(p-Aromat), 141.1 (s-Aromat).

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{S}$ (255.3)

Ber.:	C	56.45	H	6.71	N	5.49	S	12.56
Gef.:	C	56.37	H	6.71	N	5.53	S	12.35

DL-cis-2-(N-Benzolsulfonyl)amino-cyclohexanol-acetat (66m)

957.3 mg Aminoalkohol 65m (3.75 mmol) werden in 5 ml Methylenchlorid gelöst, mit ca. 550 - 600 mg Triethylamin (5.4 - 6.0 mmol) und ca. 600 mg Acetanhydrid (5.9 mmol) versetzt und 1 Spatelspitze p-Dimethylaminopyridin zugefügt, wonach sich die Lösung rasch zum Sieden erwärmt. Nach 2 h Stehen bei 20°C werden 1 - 2 ml Methanol zugefügt (erneutes Erwärmen), nach 1 h i. Vak. eingengt und mit Chloroform/Aceton = 5:1 über Kieselgel ($\emptyset$ = 1.5 cm, h = 10 cm) filtriert, um den Acylierungskatalysator und Reste Triethylamin zu entfernen. Das konzentrierte Eluat wird aus Ethanol/Pentan = 5:1 umkristallisiert, Ausbeute: 998 mg (3.36 mmol, 89.5%).

Schmp. ($\text{EtOH}/\text{Pentan}$ = 5:1): $94 - 95^\circ\text{C}$.-

IR (KBr): 3275 (NH), 2950 2865 (C-H), 1733 1726 (C=O), 1453,
1437, 1379, 1324, 1250, 1239, 1160, 1092, 1022,
959, 940, 883, 752, 720, 691, 600, 572, 520 cm^{-1} .-

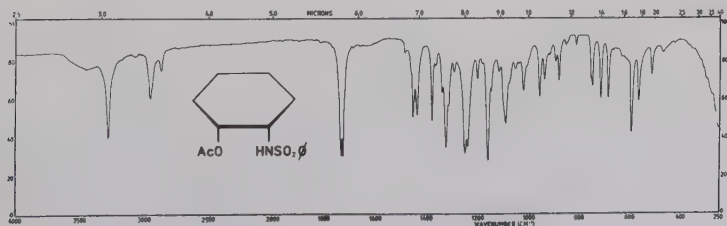


Abb. 126: IR-Spektrum von 66m

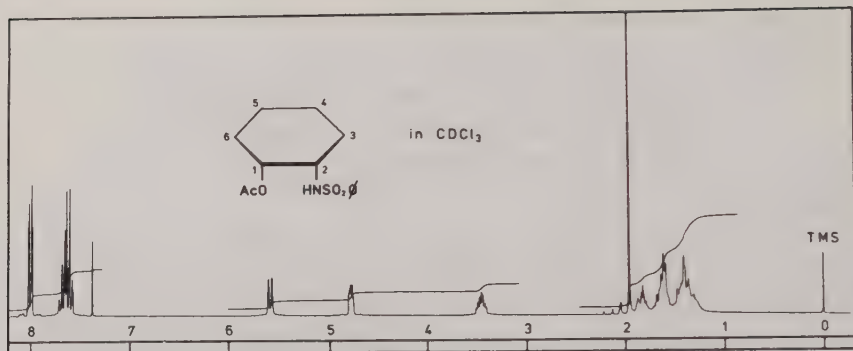


Abb.127: 250 MHz-¹H-NMR-Spektrum von 66m

¹H-NMR (CDCl₃, 250.1 MHz): δ = 1.20 - 1.92 (m, 3 _{α,β^-} , 4 _{α,β^-} , 5 _{α,β^-} , 6 _{α,β^-} -H), 1.96 (s, OCH₃), 3.46 (m, 2-H), 4.77 (m, 1-H), 5.57 (br. d, NH), 7.54 - 7.72 (m, m-,p-Aromaten), 8.00 (m, o-Aromaten).-

$J_{2,NH}$ = 8.5 Hz.-

¹³C-NMR (CDCl₃, 90.52 MHz): δ = 20.4, 22.9 (C-4,-5), 21.0 (CH₃), 28.3, 29.1 (C-3,-6), 53.3 (C-2), 71.9 (C-1), 126.9 (o-Aromaten), 129.1 (m-Aromaten), 132.6 (p-Aromat), 141.3 (s-Aromat), 170.2 (C=O).

C₁₄H₁₉NO₄S (297.4)

Ber.:	C	56.55	H	6.44	N	4.71	S	10.78
Gef.:	C	56.40	H	6.55	N	4.73	S	11.01

Umsetzung des Bromhydrins 52m mit Tri-n-butylzinnhydrid

51.6 mg Bromhydrin 52m ($1.49 \cdot 10^{-1}$ mmol) werden in 10 ml frisch über LAH dest. Ether gelöst und unter Argon mit einer Lösung aus ca. 50 mg Tri-n-butylzinnhydrid ($1.7 \cdot 10^{-1}$ mmol) in 5 ml abs. Ether versetzt. Da nach 15 h noch keine Veränderung im DC festzustellen ist, werden nochmals ca. 150 mg Hydrid ($3.9 \cdot 10^{-1}$ mmol) zugegeben, 5 h unter Rückfluß erhitzt und 24 h stehengelassen. Nach Zugabe von wasser-gesättigtem Ether und Rühren über Nacht wird getrocknet, i.Vak.

eingeeengt und der Rückstand durch PSC (Kieselgel, Chloroform/Aceton = 10:1) getrennt. Es werden isoliert

- 1) $R_F = 0.01 - 0.10$ 25.0 mg Diol 67m ($9.35 \cdot 10^{-2}$ mmol)
Ausbeute: 68.6% bezogen auf Umsatz.
- 2) $R_F = 0.50 - 0.60$ 4.4 mg ($1.27 \cdot 10^{-2}$ mmol)
Ausgangsmaterial 52m.
- 3) $R_F = 0.91 - 1.00$ 146 mg ($5.02 \cdot 10^{-1}$ mmol)
nicht hydrolysiertes Zinnhydrid.

7-Benzolsulfonyl-(1 α ,2 β ,5 β ,6 α)-7-azabicyclo[4.1.0]hept-3-en-2,5-diol (67m)

Schmp. (CH_2Cl_2): 171.5 - 173.5°C (Zers.).-

IR (KBr): 3475 3440 (OH), 3100 3065 3035 2925 2870 (C-H), 1583 1446 (aromat), 1411, 1315, 1306, 1243, 1163, 1152, 1087, 1063, 1047, 969, 949, 901, 877, 766, 740, 716, 689, 609 cm^{-1} .-

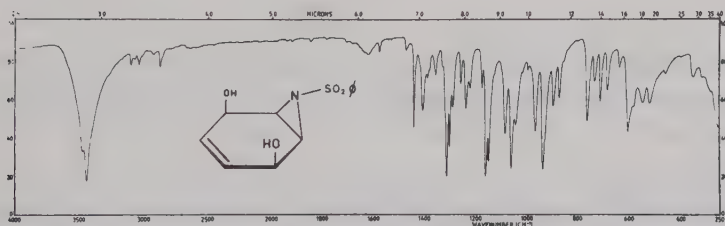


Abb. 128: IR-Spektrum von 67m

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 31, Seite 74

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 62.83 MHz): $\delta = 43.8$ (C-1,-6), 62.2 (C-2,-5), 128.0 (C-3,-4), 128.4 (o-Aromaten), 129.5 (m-Aromaten), 134.3 (p-Aromat). Signal für s-Aromat wegen zu geringer Intensität nicht erkennbar.-

MS (70 eV, 130°C): $m/e = 267$ (0.1%, M^+), 238 (3.2, $\text{M}^+ - \text{CO}, -\text{H}$ oder $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4, -\text{H}$), 220 (2.9, $\text{M}^+ - \text{CO}, -\text{H}, -\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4, -\text{H}, -\text{H}_2\text{O}$), 141 (12.7, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2^+$), 127 (10.7),

126 (100.0, $M^+ - C_6H_5SO_2$), 108 (29.0, $M^+ - C_6H_5SO_2, -H_2O$),
 98 (15.7), 97 (11.0), 96 (19.2), 81 (20.4), 80
 (34.4, $C_5H_5NH^+$?), 77 (63.8, $C_6H_5^+$), 70 (43.6,
 C_4H_7NH ?), 57 (11.2), 55 (11.0), 53 (20.8), 51
 (25.9), 50 (25.6), 43 (10.6), 41 (12.1), 39 (11.6,
 $C_3H_3^+$).

$C_{12}H_{13}NO_4S$ (267.3)

Ber.:	C	53.92	H	4.90	N	5.24	S	12.00
Gef.:	C	53.84	H	4.80	N	5.27	S	12.01

Umsetzung von cis-Bisoxa-aza-tris- σ -homobenzol 44m mit
 Natriumborhydrid

32.0 mg Tris- σ -homobenzol 44m ($1.20 \cdot 10^{-1}$ mmol) werden in ca.
 5 ml abs. 1-Propanol mit 3.5 mmol Natrium-borhydrid ($9.26 \cdot 10^{-2}$
 mmol) für 24 h bei 20°C gerührt. Nach Entfernen des Solvens
 i. Vak. wird in 1 - 2 ml Wasser aufgenommen und tropfenweise
 mit verd. HCl neutralisiert. Nach fünfmaliger Extraktion
 mit Methylenchlorid werden die vereinigten organischen Lö-
 sungen getrocknet und der eingeengte Rückstand durch PSC
 (Kieselgel, Chloroform/Aceton = 5:1) aufgetrennt. Es werden
 isoliert

- 1) $R_F = 0.04 - 0.12$ 3.2 mg ($1.19 \cdot 10^{-2}$ mmol)
 Disubstitutionsprodukt 71m, Ausbeute: 9.8% bezogen
 auf eingesetztes Homobenzol 44m bzw. 41.5% bezogen
 auf Umsatz.
- 2) $R_F = 0.19 - 0.38$ 24.4 mg ($9.20 \cdot 10^{-2}$ mmol)
 Ausgangsmaterial 44m.
- 3) $R_F = 0.38 - 0.45$ 1.1 mg ($4.12 \cdot 10^{-3}$ mmol)
 Aziridin-Monosubstitutionsprodukt 70m, Ausbeute:
 3.4% bezogen auf Edukt 44m bzw. 14.4% bezüglich Umsatz.

Da die vorrangige Frage nach der Bildung eines Oxiran-Mono-
 substitutionsproduktes beantwortet war, wurde die Hydridum-
 setzung von 44m nicht weiter untersucht.

DL-5-(N-Benzolsulfonyl)amino-(1 α ,2 β ,5 β ,6 α)-7-oxabicyclo-
[4.1.0]heptan-2-ol (71m)

Chromatographisches Verhalten (Kieselgel, Chloroform/Aceton = 5:1) : R_F = 0.04 - 0.12

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 32, Seite 76

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 62.83 MHz): δ = 25.6, 27.1 (C-3,-4), 48.4 (C-5), 56.7, 57.5 (C-1,-6), 127.1 (o-Aromaten), 129.4 (m-Aromaten), 132.9 (p-Aromat), 141.6 (s-Aromat).-

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_4\text{S}$ (269.3) Ber.: C 53.52 H 5.61 N 5.20

DL-5-(N-Benzolsulfonyl)amino-(1 α ,2 α ,4 α ,5 β ,7 α)-3,8-dioxatri-
cyclo[5.1.0.0^{2,4}]octan (70m)

Chromatographisches Verhalten (Kieselgel, Chloroform/Aceton = 5:1) : R_F = 0.38 - 0.45

Da das Monoreduktionsprodukt 70m durch Hydroxiaminierung der isomeren Bromide 73 / 74 besser zugänglich ist, wird es dort auf S. 242 beschrieben.

Katalytische Hydrierung von cis-Bisoxa-aza-tris- σ -homobenzol
(44m)

16.0 mg Homobenzol 44m ($6.03 \cdot 10^{-2}$ mmol) werden in 5 ml abs. Essigester suspendiert, mit 2 Tropfen Triethylamin und ca. 1.5 - 2.0 mg Engelhard-Katalysator versetzt und hydriert. Nach Aufnahme von ca. 1.8 ml Wasserstoff ($\sim 7.4 \cdot 10^{-2}$ mmol, ca.25% Überschuß) wird die Hydrierung abgebrochen, i.Vak. eingengt und durch PSC (Kieselgel, Chloroform/Aceton = 5:1) aufgetrennt. Es werden isoliert

- 1) R_F = 0.05 - 0.09 6.5 mg farbloses Öl; laut $^1\text{H-NMR}$ -Hochfeldanalyse liegt ein Gemisch aus mindestens 3 Komponenten im Verhältnis 1:1:1 vor. Davon können mit großer

Wahrscheinlichkeit 71m und 63m als gesichert angesehen werden, die 3. Komponente weist Signale auf bei:

$\delta = 3.4 - 3.5$, 3.62 (m, ev. Epoxid-H), 4.25 (m, ev. H-C-NHR-Gruppe), 4.41 (br. m, ev. H-C-OH-Gruppe), 5.22 (m, A-Teil eines ABXY-Systems, Olefin-H), 5.63 (m, B-Teil eines ABXY-Systems, Olefin-H), ~5.65 (br. Signal, teilweise verdeckt, ev. NH), 7.5 - 8.0 (m, Aromaten) ppm.

Im Einklang mit diesen Daten wäre beispielsweise die Verbindung DL-5-(N-Benzolsulfonyl)amino-(1 α ,2 β ,5 β ,6 α)-7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-en-2-ol 72m.

2) $R_F = 0.09 - 0.12$ 4.5 mg farbloses Öl; laut $^1\text{H-NMR}$ -Hochfeldanalyse liegt ein Gemisch aus mindestens 2 Verbindungen vor; da weder Oxiran- noch Aziridin-Signale, jedoch 2 NH-Gruppen (Verhältnis ca. 1:3) und viele Aliphatensignale zu beobachten sind, dürfte es sich vermutlich um zwei der vier möglichen isomeren Amino-cyclohexandiole handeln.

3) $R_F = 0.26 - 0.32$ 3.7 mg ($1.39 \cdot 10^{-2}$ mmol)
Ausgangsmaterial 44m.

Aufgrund der Produktvielfalt ist auf weitere Untersuchungen verzichtet worden.

Hydroxiaminierung der isomeren Bromide DL-2-Brom-(1 α ,2 β ,6 α)-
und DL-2-Brom-(1 α ,2 α ,6 α)-7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-en (73/74)
mit Chloramin B, OsO₄

8.75 g Dibromidmischung 73/74 (50.0 mmol), 16.72 g fein pulverisiertes Chloramin B Trihydrat (62.5 mmol) und 570 mg TEBA (2.50 mmol) werden in 250 ml Chloroform mit 25 ml OsO₄-Standard-Lösung (1.00 g OsO₄ (3.93 mmol) + 1 ml t-Butylhydroperoxid in t-Butanol zu 200 ml gelöst) versetzt und unter Rühren 24 h auf 55 - 60°C erhitzt. Nach Zugabe von 10.2 g Na₂S₂O₅ (53.7 mmol) wird nochmals 2 h bei 60°C gerührt. Anschließend wird die erkaltete Lösung zweimal mit je 250 ml 1 proz. NaOH-

Lösung (mit NaCl gesättigt) ausgeschüttelt; die vereinigten wässrigen Lösungen werden mit ca. 150 - 200 ml Chloroform nachextrahiert, die vereinigten organischen Lösungen mit MgSO_4 getrocknet und i.Vak. konzentriert. Die gelb-braune Lösung wird durch PSC (Kieselgel, Chloroform/Aceton = 5:1) in ihre Bestandteile zerlegt. Es werden isoliert

1) $R_F = 0.15 - 0.30$ 1.55 g (5.80 mmol) Alkohol 62m
Ausbeute: 11.6% bezogen auf eingesetzte Bromide. Dieser Wert ist reproduzierbar.

2) $R_F = 0.32 - 0.45$ Je nach Versuchsansatz wird, vermutlich durch geringe Variation in der Aufarbeitung bedingt, die 2. Fraktion in Ausbeuten von 450 mg - 2.05 g isoliert. Es handelt sich hierbei um ein Gemisch des Hydroxiamins 75m und des Aminodioxids 70m im relativen Verhältnis zwischen ca. 1:1 und ca. 1:3, proz. Ausbeute abschätzbar zu 3-15%.

Die weitere Auftrennung und Charakterisierung der Verbindungen wird auf S. 242ff. beschrieben.

3) $R_F = 0.46 - 0.55$ und $R_F = 0.58 - 0.70$
Da die R_F -Wert-Unterschiede zwischen beiden Fraktionen nur klein und die Trennung nicht immer befriedigend verläuft, werden beide Fraktionen gemeinsam isoliert. Aus dem Rohprodukt läßt sich durch Kristallisation aus Methanol das cis-Allylamin 79m rein gewinnen, Ausbeute: 1.935 g (7.70 mmol, 15.4%).

Nachdem die Hauptmenge an 79m auskristallisiert ist, läßt sich durch PSC die Fraktion mit kleinerem R_F -Wert abtrennen; da es sich nur um eine kleine Substanzmenge handelt, wurde auf die Identifizierung verzichtet. Die obere Fraktion bei $R_F = 0.58 - 0.70$ besteht laut $^1\text{H-NMR}$ -Analyse aus einem Gemisch (Verhältnis ca. 1:1.7) aus cis-Allylamin 79m und trans-Allylamin 80m.

Die weitere Trennung wird auf S. 246ff. beschrieben.

4) $R_F = 0.72 - 0.98$ Es handelt sich um Bromide 73/74, die, je nach Versuchsansatz, in wechselnder Menge anfallen.

DL-3-Benzolsulfonyl-(1 α ,2 α ,4 α ,5 β ,7 α)-8-oxa-3-azatricyclo-
[5.1.0.0^{2,4}]octan-5-ol (62m)

Schmp. (CH₂Cl₂): 145°C.-

IR (KBr): 3700 - 3100 (br., OH), 3060 3045 2980 2940
2900 (C-H), 1587 1482 1450 (Aromaten), 1361, 1318,
1163, 1090, 1058, 962, 943, 889, 792, 734, 723,
683, 606, 580 cm⁻¹.-

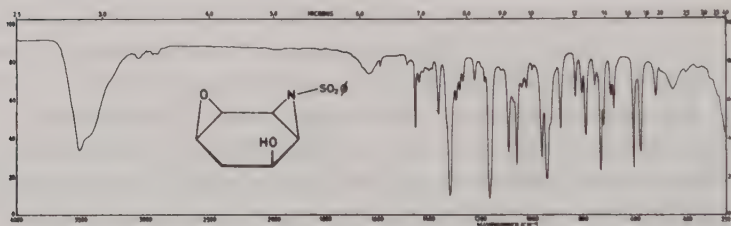


Abb. 129: IR-Spektrum von 62m

¹H-NMR : siehe Abb. 33, Seite 80

¹³C-NMR (CDCl₃, 90.52 MHz): δ = 29.3 (C-6), 36.6 (C-2),
38.3 (C-4), 46.6 (C-1), 49.9 (C-7), 60.8 (C-5),
127.8 (o-Aromaten), 129.2 (m-Aromaten), 133.8
(p-Aromat), 137.7 (s-Aromat).-

MS (70 eV, 115°C): m/e = 267 (0.02%, M⁺), 250 (0.02, M⁺-OH),
238 (0.9, M⁺-CO, -H), 223 (5.5), 210 (5.1, M⁺-CO, -H,
-C₂H₄ ?), 141 (9.0, C₆H₅SO₂⁺), 126 (63.4, M⁺-C₆H₅SO₂),
108 (2.7, M⁺-C₆H₅SO₂, -H₂O), 96 (15.0, C₅H₆NO⁺),
82 (100.0, C₅H₆O⁺), 81 (19.2), 80 (26.7), 78 (13.6),
77 (83.7), 70 (51.2), 69 (24.8), 68 (21.4), 57 (51.7),
55 (15.2), 53 (13.5), 51 (34.4, C₄H₃⁺), 50 (8.6),
43 (12.7), 41 (21.2), 39 (10.9, C₃H₃⁺).

C₁₂H₁₃NO₄S (267.3)

Ber.:	C	53.92	H	4.90	N	5.24	S	12.00
Gef.:	C	53.69	H	4.79	N	5.52	S	11.81

DL-3-Benzolsulfonyl-(1 α ,2 α ,4 α ,5 β ,7 α)-8-oxa-3-azatricyclo-
[5.1.0.0^{2,4}]octan-5-ol-acetat (76m)

Die Acetylierung des Alkohols 62m erfolgt mit TEBA als Katalysator wie bei 66m beschrieben. Ausbeute: 90%.

Schmp. (EtOH): 115°C.-

IR (KBr): 3070 3040 2945 (C-H), 1743 (C=O), 1451 (Aromat),
 1368, 1338, 1327, 1235, 1164, 1090, 1030, 968,
 950, 904, 793, 742, 604, 574 cm⁻¹.-

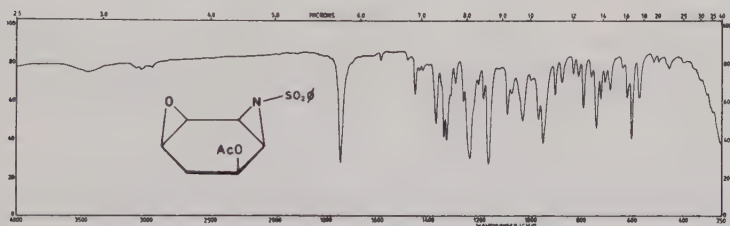


Abb. 130: IR-Spektrum von 76m

¹H-NMR : siehe Abb. 34, Seite 82

¹³C-NMR (CDCl₃, 90.52 MHz): δ = 20.7 (CH₃), 25.6 (C-6),
 36.5 (C-4), 38.7 (C-2), 45.7 (C-1), 48.1 (C-7),
 66.3 (C-5), 128.0 (o-Aromaten), 129.0 (m-Aromaten),
 133.7 (p-Aromat), 137.8 (s-Aromat), 170.3 (C=O).-

MS (70 eV, 110°C): m/e = 310 (0.4%, M⁺+1), 281 (2.5, M⁺-CO),
 238 (4.0, M⁺-CO, -CH₃CO), 168 (11.6, M⁺-C₆H₅SO₂),
 141 (9.7, C₆H₅SO₂⁺), 126 (94.4, M⁺-C₆H₅SO₂, -C₂H₂O),
 125 (2.6, C₆H₅SO₂⁺), 108 (9.1, M⁺-C₆H₅SO₂, -CH₃COOH),
 98 (13.0), 81 (18.8), 80 (20.1, C₅H₅NH⁺), 77 (46.2,
 C₆H₅⁺), 70 (11.5), 51 (13.3, C₄H₃⁺), 43 (100.0,
 CH₃CO⁺).

C₁₄H₁₅N₁O₅S (309.3)

Ber.:	C	54.36	H	4.89	N	4.53	S	10.37
Gef.:	C	54.16	H	4.78	N	4.73	S	10.43

Trennung des Hydroxiamins 77m und des Aminodioxids 70m

Bei der chromatographischen Aufarbeitung des Reaktionsansatzes zur Hydroxiaminierung der isomeren Bromide 73/74 mit Chloramin B Trihydrat und OsO_4 werden der Aminoalkohol 77m und das Aminodioxid 70m gemeinsam isoliert (Kieselgel, Chloroform/Aceton = 5:1, $R_F = 0.32 - 0.45$). Die vollständige Trennung gelingt durch erneute PSC (Kieselgel) mit Essigester/Hexan = 2:1 als Fließmittel. Es werden isoliert

- 1) $R_F = 0.28 - 0.39$ Aminodioxid 70m
- 2) $R_F = 0.40 - 0.51$ Hydroxiamin 77m.

Trotz intensiver Bemühungen ließ sich das Hydroxiamin nicht zur Kristallisation bringen, es wurde daher nur als Öl identifiziert.

DL-5-(N-Benzolsulfonyl)amino-(1 α ,2 α ,4 α ,5 β ,7 α)-3,8-dioxatricyclo-[5.1.0.0^{2,4}]octan (70m)

Die $^1\text{H-NMR}$ -Signale weisen eine deutlich erkennbare Abhängigkeit von der Konzentration auf. Es werden daher die Werte für verdünnte Lösung (ca. 1 mg in 0.4 ml CDCl_3 , siehe Abb. 35, S. 84) und höher konzentrierte Lösung (ca. 15 mg in 0.4 ml CDCl_3 bzw. C_6D_6) angegeben.

Schmp. (MeOH): 126°C.-

IR (KBr): 3305 3260 (NH), 3095 3050 3020, 2960, 2935 (C-H),
1585 1448 (Aromat), 1415, 1332, 1166, 1160, 1089,
923, 893, 819, 774, 759, 739, 720, 688, 647, 595,
572 cm^{-1} .-

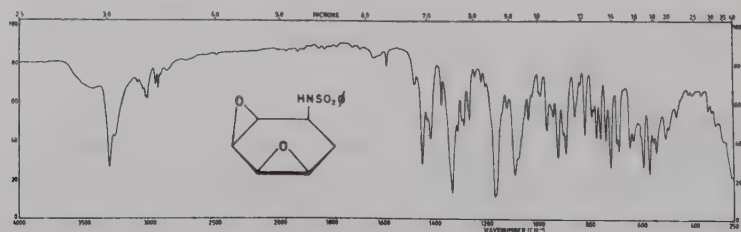


Abb. 131: IR-Spektrum von 70m

Verdünnte Lösung:

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 35, Seite 84

Konzentrierte Lösung:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 360 MHz): $\delta = 1.95$ (m, 6- H_α , - H_β), 2.87 (m, 4-H), 3.10 (m, 7-H), 3.33 (m, 1-, 2-H), 3.88 (m, 5-H), 5.47 (br. d, NH), 7.52 (m, m-Aromaten), 7.58 (m, p-Aromat), 7.91 (m, o-Aromaten).-

$J_{2,4} = 3.5$, $J_{4,5} = 4.0$, $J_{5,\text{NH}} = 10.0$,

$J_{6\alpha,7} \approx J_{6\beta,7} = 2.5 - 3.0$ Hz.-

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 360 MHz): $\delta = 1.42$ (ddd, 6- H_α oder 6- H_β , $J = 15.0$, $J = 5.5 - 6.0$, $J = 3.5 - 4.0$ Hz), 1.61 (ddd, 6- H_β oder 6- H_α , $J = 15.0$, $J = 7.0$, $J = 2.5 - 3.0$ Hz), 2.48 (m, 7-H), 2.50 (t, 4-H), 2.68 (m, 1-, 2-H), 3.58 (m, 5-H), 5.48 (br. d, NH), 7.15 (m, m-, p-Aromaten), 7.86 (m, o-Aromaten).-

$J_{1,2} \approx 2.5$, $J_{2,4} \approx J_{4,5} = 3.5 - 4.0$,

$J_{5,6\alpha}$ oder $J_{5,6\beta} = 5.5 - 6.0$,

$J_{5,6\beta}$ oder $J_{5,6\alpha} = 7.0$, $J_{5,\text{NH}} = 9.5$,

$J_{6\alpha,7}$ oder $J_{6\beta,7} = 3.5 - 4.0$,

$J_{6\beta,7}$ oder $J_{6\alpha,7} = 2.5 - 3.0$ Hz.-

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 90.52 MHz): $\delta = 27.8$ (C-6), 46.6 (C-4), 47.0, 48.84 (C-1, -2), 48.76 (C-7), 49.8 (C-5), 126.9 (o-Aromaten), 129.1 (m-Aromaten), 132.7 (p-Aromat), 141.0 (s-Aromat).-

MS (70 eV, 100°C): m/e = 267 (0.3%, M^+), 238 (0.3, $\text{M}^+ - \text{CO}$, -H), 141 (16.6, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2^+$), 110 (9.3), 82 (28.8), 81 (20.4), 78 (12.3), 77 (100.0, C_6H_5^+), 70 (13.8), 55 (10.0), 54 (28.0), 53 (10.1), 51 (38.0, C_4H_3^+), 50 (10.8), 43 (10.7), 41 (14.8), 39 (18.6, C_3H_3^+).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_4\text{S}$ (267.3)

Ber.: C 53.92 H 4.90 N 5.24 S 12.00

Gef.: C 53.78 H 4.90 N 5.26 S 11.87

DL-4-(N-Benzolsulfonyl)amino-2-brom-(1 α ,2 α ,3 β ,4 β ,6 α)-7-oxa-
bicyclo[4.1.0]heptan-3-ol (77m)

IR (NaCl, Film): 3490 (br. OH), 3280 (br. NH), 3065 3015
2930 (C-H), 1448 (Aromat), 1426, 1331, 1160,
1090, 1003, 920, 859, 798, 755, 722, 690 cm⁻¹.

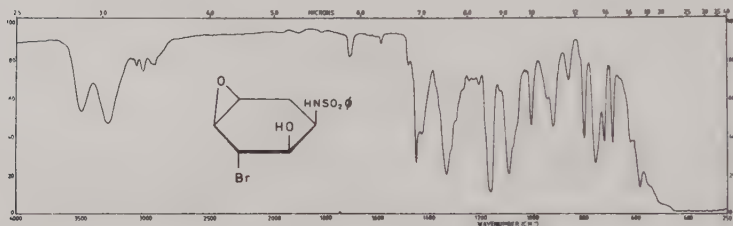


Abb. 132: IR-Spektrum von 77m

¹H-NMR : siehe Abb. 36, Seite 85

¹³C-NMR (CDCl₃, 90.52 MHz): δ = 27.8 (C-5), 44.7 (C-2),
47.1 (C-4), 52.9 (C-6), 55.7 (C-1), 72.8 (C-3),
126.9 (o-Aromaten), 129.3 (m-Aromaten), 132.9
(p-Aromat), 140.9 (s-Aromat).-

MS (70 eV, 70 - 100°C): m/e = 268 (3.3%, M⁺-Br), 250 (24.4,
M⁺-Br, -H₂O), 184 (24.3), 141 (44.9, C₆H₅SO₂⁺),
109 (25.8, M⁺-C₆H₅SO₂⁺, -Br, -H₂O), 108 (14.4),
85 (16.3), 83 (13.6), 78 (11.4), 77(100.0, C₆H₅⁺),
57 (11.5), 51 (21.9, C₄H₃⁺), 43 (9.5), 39 (7.4,
C₃H₃⁺).

C₁₂H₁₄BrNO₄S (348.2)

Ber.:	C	41.39	H	4.05	N	4.02	S	9.21
Gef.:	C	40.99	H	4.02	N	3.97	S	--

DL-4-(N-Benzolsulfonyl)amino-2-brom-(1 α ,2 α ,3 β ,4 β ,6 α)-7-oxa-
bicyclo[4.1.0]heptan-3-ol-acetat (78m)

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte aus dem Alkohol 75m durch M. PILLAT mit DMAP als Katalysator zu ca. 90%.

Schmp. ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O} = 1:10$): 134°C.-

IR (KBr): 3290 (NH), 3090 3060 3010 2980 2960 2930 (C-H),
1746 (C=O), 1452, 1369, 1335, 1313, 1238, 1229,
1158, 1090, 1038, 934, 799, 765, 747, 713, 690,
626, 602, 584, 533 cm^{-1} .-

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250.1 MHz): $\delta = 1.96$ (md, A-Teil eines AB-Systems, 5-H $_{\alpha}$ oder 5-H $_{\beta}$), 2.02 (s, CH_3), 2.17 (ddd, B-Teil eines AB-Systems, 5-H $_{\beta}$ oder 5-H $_{\alpha}$), 3.31 (m, 6-H), 3.60 (dd, 1-H), 3.85 (m, 4-H), 4.31 (dd, 2-H), 4.70 (dd, 3-H), 5.46 (br. d, NH), 7.53 (m, m-Aromaten), 7.59 (m, p-Aromat), 7.84 (m, o-Aromaten).-

$J_{1,2} = 0.0$, $J_{1,5\alpha}$ oder $J_{1,5\beta} < 0.5$, $J_{1,6} = 3.5$,
 $J_{2,3} = 9.0$, $J_{2,6} < 0.5$, $J_{3,4} = 3.0 - 3.5$, $J_{4,5\alpha}$
oder $J_{4,5\beta} = 5.0$, $J_{4,5\beta}$ oder $J_{4,5\alpha} = 3.0$,
 $J_{5\alpha,5\beta} = 15.5$, $J_{5\alpha,6} = J_{5\beta,6} = 1.5 - 2.0$ Hz.-

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 20.15 MHz): $\delta = 20.7$ (CH_3), 28.4 (C-5),
42.5 (C-4), 48.3 (C-2), 52.8 (C-6), 56.2 (C-1),
74.5 (C-3), 126.9 (o-Aromaten), 129.2 (m-Aromaten),
132.7 (p-Aromat), 141.2 (s-Aromat), 170.4 (C=O).-

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{BrNO}_5\text{S}$ (390.3)

Ber.: C 43.09 H 4.13 N 3.59 S 8.22

Trennung der isomeren Allylamine DL-2-(N-Benzolsulfonyl)amino-
(1 α ,2 β ,6 α)- (79m) und DL-2-(N-Benzolsulfonyl)amino-(1 α ,2 α ,6 α)-
7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-en (80m)

Bei der Hydroxiaminierung der Bromide 73/74 mit Chloramin B Trihydrat und OsO₄ werden, durch nucleophile Substitution der allylständigen Bromatome durch das N-Chlorbenzolsulfonamid-Anion, die isomeren Allylamine 79m und 80m als Nebenprodukte gebildet.

Bei der chromatographischen Aufarbeitung des Reaktionsansatzes werden sie zunächst gemeinsam isoliert (Kieselgel, Chloroform/Aceton = 5:1, R_F = 0.58 - 0.70; 79m:80m = (10-20):1). Aus Methanol kristallisiert das cis-Isomere aus, bis sich die trans-Verbindung zu ca. 1.7:1 angereichert hat. Die weitere Auftrennung erfolgt durch PSC (Kieselgel) mit Benzol/Ether = 1:2 als Fließmittel. Es werden isoliert

- 1) R_F = 0.42 - 0.49 142 mg ($5.65 \cdot 10^{-1}$ mmol)
trans-Verbindung 80m. Das (1 α ,2 α ,6 α)-Isomer entsteht also bei der Hydroxiaminierung zu etwa 1% (bezogen auf eingesetztes Dibromidgemisch).
- 2) R_F = 0.50 - 0.55 84 mg ($3.34 \cdot 10^{-1}$ mmol)
cis-Verbindung 79m. Bei der Hydroxiaminierung entstehen also (s.S.) 1935 + 84 = 2019 mg (8.03 mmol, 16.1%) (1 α ,2 β ,6 α)-Isomer; Gesamtausbeute an beiden Isomeren also ca. 17%.

DL-2-(N-Benzolsulfonyl)amino-(1 α ,2 β ,6 α)-7-oxabicyclo[4.1.0]-
hept-3-en (79m)

Schmp. (MeOH): 125.5°C.-

IR (KBr): 3270 (br., NH), 3065 3015 2925 2850 (C-H),
1448 (Aromat), 1323, 1312, 1159, 1070, 899, 874,
812, 753, 727, 692, 590, 556 cm⁻¹.-

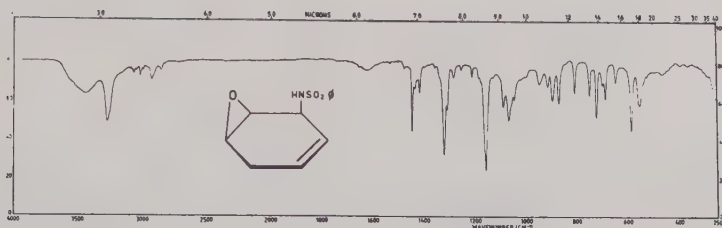


Abb. 133: IR-Spektrum von 79m

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 37, Seite 87

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 90.52 MHz): δ = 24.4 (C-5), 49.0 (C-2), 52.5 (C-6), 54.1 (C-1), 123.5 (C-3), 124.7 (C-4), 126.9 (o-Aromaten), 129.2 (m-Aromaten), 132.7 (p-Aromat), 141.7 (s-Aromat).-

MS (70 eV, 90°C): m/e = 251 (2.9%, M^+), 234 (2.2, M^+-OH), 222 (2.7, $\text{M}^+-\text{CO}_2\text{H}$), 186 (4.8), 143 (8.9), 141 (17.3, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2^+$), 125 (6.1, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}^+$), 110 (75.3, $\text{M}^+-\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$), 92 (7.3), 82 (25.5), 81 (10.1), 80 (34.5), 78 (16.5), 77 (100.0, C_6H_5^+), 68 (7.3), 67 (23.0), 66 (12.6), 65 (11.5), 55 (11.6), 53 (11.2), 51 (30.1, C_4H_3^+), 50 (8.6), 41 (16.2), 39 (19.4, C_3H_3^+).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_3\text{S}$ (251.3)

Ber.:	C	57.35	H	5.21	N	5.57	S	12.76
Gef.:	C	57.18	H	4.96	N	5.58	S	12.06

DL-2-(N-Benzolsulfonyl)amino-(1 α ,2 α ,6 α)-7-oxabicyclo[4.1.0]-hept-3-en (80m)

Trotz intensiver Bemühungen ließ sich das trans-isomere Allylamin 80m nicht zur Kristallisation bringen. Es wurde daher als Öl charakterisiert.

IR (NaCl, Film): 3265 (br., NH), 3000. 3070 3040 3010
2900 (C-H), 1448 (Aromat), 1330, 1160, 1093,
1067, 922, 878, 797, 756, 723, 689 cm^{-1} .-

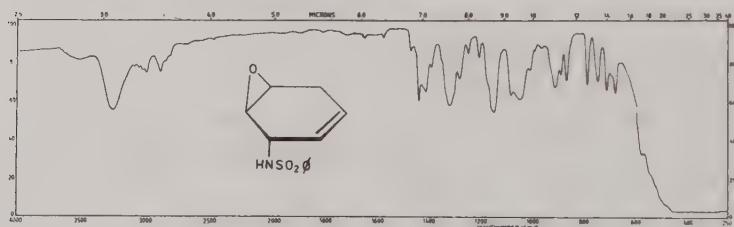


Abb. 134: IR-Spektrum von 80m

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 360 MHz): δ = 2.45 (quint. d, A-Teil eines AB-Systems, 5- H_α), 2.55 (md, B-Teil eines AB-Systems, 5- H_β), 3.23, 3.24 (m, 1-, 6-H), 4.19 (br. m, 2-H), 4.65 (br. d, NH), 5.18 (m, 3-H), 5.51 (m, 4-H), 7.54 (m, m-Aromaten), 7.61 (m, p-Aromat), 7.93 (m, o-Aromaten).-

$J_{1,4}$ oder $J_{4,6} = 1.5$, $J_{1,5\alpha}$ oder $J_{5\alpha,6} \approx 2.5$,
 $J_{2,4} \approx 1.5$, $J_{2,5\alpha} \approx 2.5$, $J_{2,\text{NH}} = 8.5$, $J_{3,4} = 10.5$,
 $J_{3,5\alpha} \approx J_{4,5\alpha} \approx 2.5$, $J_{4,5\beta} = 4.5$, $J_{5\alpha,5\beta} = 19.5$,
 $J_{5\beta,6} = 1.0$ Hz.-

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): siehe Abb. 38, Seite 88

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 90.52 MHz): δ = 24.7 (C-5), 47.6 (C-2),
50.1, 52.9 (C-1, -6), 121.8 (C-3), 125.5 (C-4),
127.0 (o-Aromaten), 129.3 (m-Aromaten), 132.9
(p-Aromat), 140.7 (s-Aromat).-

MS (70 eV, 70 - 100°C): m/e = 251 (1.3%, M^+), 234 (1.1, $\text{M}^+ - \text{OH}$),
222 (2.0, $\text{M}^+ - \text{CO}, -\text{H}$), 143 (8.2), 141 (16.1, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2^+$),
125 (6.7, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}^+$), 110 (72.1, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$), 94 (9.4),
93 (9.3), 92 (9.1), 82 (30.8), 81 (10.6), 80 (36.4),
78 (17.4), 77 (100.0, C_6H_5^+), 68 (9.6), 67 (23.0),
66 (13.7), 65 (13.2, C_5H_5^+), 55 (14.2), 53 (12.2),
51 (28.1, C_4H_3^+), 41 (14.9), 39 (17.5, C_3H_3^+).

$C_{12}H_{13}NO_3S$ (251.3)

Ber.: C 57.35 H 5.21 N 5.57 S 12.76

Gef.: C 57.43 H 5.28 N 5.39 S 12.59

Epoxidierung des cis-Allylamins 79m DL-2-(N-Benzolsulfonyl)-
amino-(1 α ,2 β ,6 α)-7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-en

765 mg cis-Allylamin 79m (3.04 mmol) werden in 5 - 10 ml abs. Methylenchlorid gelöst und mit 730 mg 85 proz. m-Chlorperbenzoesäure (620 mg (3.60 mmol) reine Persäure, 18% Überschuß) 24 h bei 20°C stehengelassen. Es wird mit alkalischer Bisulfitlösung ^{*}) ausgeschüttelt, die org. Phase mit $MgSO_4$ getrocknet und die i.Vak. eingeeengte Lösung durch PSC (Kieselgel, Chloroform/Aceton = 5:1) aufgetrennt. Es werden isoliert

1) $R_F = 0.35 - 0.44$ 142.7 mg ($5.34 \cdot 10^{-1}$ mmol, 18.1% bezogen auf Umsatz) cis-Aminodioxid 82m.

2) $R_F = 0.56 - 0.63$ 31.5 mg ($1.18 \cdot 10^{-1}$ mmol, 4.0% bezogen auf Umsatz) trans-Aminodioxid 83m.

3) $R_F = 0.64 - 0.69$ 24.3 mg ($9.67 \cdot 10^{-2}$ mmol)

Ausgangsmaterial 79m.

^{*}) Diese Art der Aufarbeitung stellte sich im nachhinein als sehr unvorteilhaft heraus, da nicht nur die m-Chlorbenzoesäure, sondern auch die Hauptmenge an Produkt durch Hydrolyse (?) und Salzbildung im alkalischen Milieu in die wässrige Phase mitextrahiert wurde.

Folgende Aufarbeitung sollte dies umgehen: Ausschütteln der org. Lösung mit neutraler Bisulfit-Lösung, Einleiten von Ammoniak-Gas in die getrocknete org. Phase, um die m-Chlorbenzoesäure als Ammoniumsalz nahezu quantitativ auszufällen und Chromatographie der eingeeengten Lösung wie beschrieben.

2-(N-Benzolsulfonyl)amino-(1 α ,2 β ,3 α ,5 α ,7 α)-4,8-dioxatri-
cyclo[5.1.0.0^{3,5}]octan (82m)

Schmp. (Aceton/CH₃CN/Et₂O = 1:1:20): 186 - 188°C (Zers.)

IR (KBr): 3265 (NH), 3065 3010 2985 2945 2925 (C-H),
1454 (Aromat), 1324, 1313, 1160, 1080, 1008,
936, 893, 852, 790, 760, 729, 695, 593, 557 cm⁻¹. -

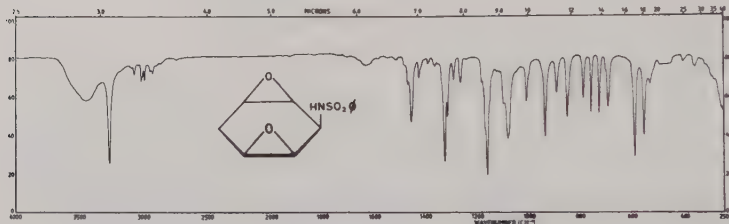


Abb. 135: IR-Spektrum von 82m

¹H-NMR : siehe Abb. 39, Seite 91

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.83 MHz): δ = 22.3 (C-6), 48.8 (C-2),
52.3, 53.9 (C-1, -3, -5, -7), 127.1 (o-Aromaten),
129.5 (m-Aromaten), 133.0 (p-Aromat), 142.0
(s-Aromat). -

MS (70 eV, 135°C): m/e = 267 (2.8%, M⁺), 238 (2.0, M⁺-CO, -H),
141 (17.1, C₆H₅SO₂⁺), 126 (32.4, M⁺- C₆H₅SO₂),
125 (8.2, C₆H₅SO⁺), 82 (12.0), 81 (13.6), 80
(14.5), 78 (17.2), 77 (100.0, C₆H₅⁺), 70 (14.2),
69 (19.8), 51 (25.4, C₄H₃⁺), 41 (20.6), 39 (15.5,
C₃H₃⁺).

C₁₂H₁₃N₀S₄ (267.3)

Ber.:	C	53.92	H	4.90	N	5.24	S	12.00
Gef.:	C	53.44	H	4.84	N	5.21	S	12.11

DL-2-(N-Benzolsulfonyl)amino-(1 α ,2 α ,3 β ,5 β ,7 α)-4,8-dioxat-
tricyclo[5.1.0.0^{3,5}]octan (83m)

Schmp. (CH₂Cl₂/Et₂O = 1:20): 111°C.-

IR (KBr): 3255 (NH), 3070 3000 2955 2930 (C-H), 1451
 (Aromat), 1336, 1171, 1075, 1046, 939, 913, 896,
 829, 761, 722, 691, 653, 593, 557 cm⁻¹. -

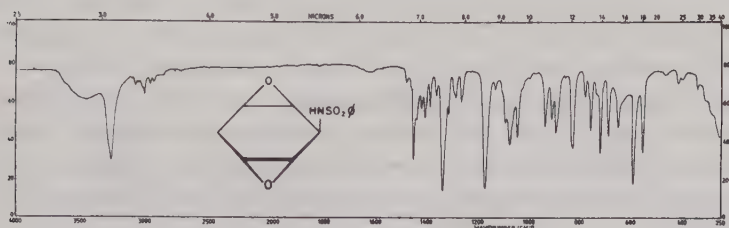


Abb. 136: IR-Spektrum von 83m

¹H-NMR : siehe Abb. 40, Seite 92

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.83 MHz): δ = 23.3 (C-6), 47.4 (C-2),
 48.8, 51.08, 51.12, 52.6 (C-1,-3,-5,-7), 127.2
 (o-Aromaten), 129.5 (m-Aromaten), 133.1 (p-Aromat),
 141.1 (s-Aromat). -

MS (70 eV, 100°C): m/e = 267 (4.9%, M⁺), 238 (1.3, M⁺-CO, -H),
 141 (16.3, C₆H₅SO₂⁺), 126 (21.4, M⁺-C₆H₅SO₂), 125
 (7.0, C₆H₅SO⁺), 110 (10.6), 98 (12.9), 82 (10.4),
 81 (14.3), 80 (14.2), 78 (17.3), 77 (100.0, C₆H₅⁺),
 70 (11.8), 69 (18.8), 58 (16.1), 51 (26.3, C₄H₃⁺),
 41 (20.8), 39 (16.4, C₃H₃⁺).

C₁₂H₁₃N₀S₄ (267.3)

Ber.: C 53.92 H 4.90 N 5.24 S 12.00

Gef.: C 53.96 H 4.98 N 5.28 S 11.80

Epoxidierung des trans-Allylamins 80m DL-(N-Benzolsulfonyl)-amino-(1 α ,2 α ,6 α)-7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-en

113 mg trans-Allylamin 80m ($4.50 \cdot 10^{-1}$ mmol) werden in 10 ml abs. Methylenchlorid gelöst und mit 110 mg 85 proz. m-Chlorperbenzoesäure (93.5 mg ($5.42 \cdot 10^{-1}$ mmol) reine Persäure, 20% Überschuß) versetzt. Da nach 1 d noch keine m-Chlorbenzoesäure ausfällt werden nochmals 500 mg 85 proz. Persäure (425 mg (2.46 mmol) reine Persäure, Gesamtüberschuß 570%) und 500 mg Na₂HPO₄ zugefügt und 3 d bei 20°C stehengelassen (Niederschlag). Dann wird Ammoniak-Gas eingeleitet, abgesaugt und die org. Lösung mit wässr. Bisulfit-Lösung ausgeschüttelt. Nach Trocknen mit MgSO₄ und Einengen i.Vak. wird durch PSC (Kieselgel, Chloroform/Aceton = 5:1) aufgetrennt. Es werden isoliert

- 1) R_F = 0.25 - 0.35 10.2 mg ($3.82 \cdot 10^{-2}$ mmol)
cis-Epoxidierungsprodukt 84m 2-(N-Benzolsulfonyl)amino-(1 α ,2 α ,3 α ,5 α ,7 α)-4,8-dioxatricyclo[5.1.0.0^{3,5}]octan, Ausbeute 8.5%.
- 2) R_F = 0.49 - 0.63 91.5 mg ($3.42 \cdot 10^{-1}$ mmol)
trans-Aminodioxid 83m DL-2-(N-Benzolsulfonyl)amino-(1 α ,2 α ,3 β ,5 β ,7 α)-4,8-dioxatricyclo[5.1.0.0^{3,5}]octan, Ausbeute 76.1%.

Das cis/trans-Verhältnis beträgt also ca. 1:9.

2-(N-Benzolsulfonyl)amino-(1 α ,2 α ,3 α ,5 α ,7 α)-4,8-dioxatricyclo[5.1.0.0^{3,5}]octan (84m)

¹H-NMR : siehe Abb. 41, Seite 93

¹³C-NMR (CDCl₃, 20.15 MHz): δ = 22.8 (C-6), 46.2 (C-2), 49.1, 51.3 (C-1,-3,-5,-7), 127.1 (o-Aromaten), 129.5 (m-Aromaten), 133.4 (p-Aromat).
Signal für s-Aromat wegen zu geringer Intensität nicht erkennbar.-

Katalytische Hydrierung von DL-3-Benzolsulfonyl-(1 α ,2 α ,4 α ,5 β ,7 α)-
8-oxa-3-azatricyclo[5.1.0.0^{2,4}]octan-5-ol (62m)

33.0 mg Alkohol 62m ($1.23 \cdot 10^{-1}$ mmol) werden in 5 ml Essigester gelöst, mit 12.5 mg Engelhard-Katalysator und 2 Tropfen Triethylamin versetzt und 8 h hydriert. Es wird abfiltriert, i. Vak. eingeengt und durch PSC (Kieselgel, Chloroform/Aceton = 5:1) aufgetrennt. Es werden isoliert

- 1) $R_F = 0.07 - 0.15$ 8.8 mg Öl; laut 250 MHz-¹H-NMR-Spektrum liegen 2 Komponenten im Verhältnis (3-4):1 vor. Das Nebenprodukt ist 7-Benzolsulfonyl-(1 α ,2 β ,5 β ,6 α)-7-azabicyclo[4.1.0]heptan-2,5-diol 63m. Versuche zur Auftrennung des Gemisches und Identifizierung der Hauptkomponente, bei der es sich um ein unsymmetrisches (Benzolsulfonyl)amino-cyclohexandiol handeln sollte, wurden nicht unternommen.
- 2) $R_F = 0.21 - 0.33$ 20.0 mg ($7.48 \cdot 10^{-2}$ mmol) kristallines Ausgangsmaterial.

Umsetzung von DL-3-Benzolsulfonyl-(1 α ,2 α ,4 α ,5 β ,7 α)-8-oxa-
3-azatricyclo[5.1.0.0^{2,4}]octan-5-ol 62m mit Natriumborant

97.4 mg Alkohol 62m ($3.64 \cdot 10^{-1}$ mmol) werden mit 6.9 mg NaBH₄ ($1.82 \cdot 10^{-1}$ mmol) in 2.5 ml abs. i-Propanol für 18 h bei 20°C gerührt. Dann wird mit verd. HCl hydrolysiert und auf pH = 6.8 gebracht, mit Methylenchlorid extrahiert, getrocknet, i. Vak. eingeengt und durch PSC (Kieselgel, Chloroform/Aceton = 5:1) aufgetrennt. Es werden isoliert

- 1) $R_F = 0.02 - 0.06$ 4.5 mg ($1.66 \cdot 10^{-2}$ mmol)
eines unsymmetrischen Disubstitutionsproduktes: DL-2-(N-Benzolsulfonyl)amino-(1 α ,2 α ,4 α)-cyclohexan-1,4-diol oder DL-4-(N-Benzolsulfonyl)amino-(1 α ,3 α ,4 α)-cyclohexan-1,3-diol, Ausbeute ca. 13 - 14%.
- 2) $R_F = 0.08 - 0.11$ 8.5 mg Öl; Gemisch aus 7-Benzolsulfonyl-(1 α ,2 β ,5 β ,6 α)-7-azabicyclo[4.1.0]heptan-2,5-

diol 63m und desselben unsymmetrischen Disubstitutionsproduktes, das bei der katalytischen Hydrierung von 62m anfällt, Verhältnis ca. 1:5, Ausbeute ca. 4% und ca. 20%.

- 3) $R_F = 0.13 - 0.16$ 3.2 mg ($1.19 \cdot 10^{-2}$ mmol) Öl;
Gemisch zweier Monosubstitutionsprodukte im Verhältnis ca. 3.5:1. Das Hauptprodukt enthält eine freie NH-Gruppe und dürfte wohl DL-5-(N-Benzolsulfonyl)amino-(1 α ,3 β ,5 β ,6 α)-7-oxabicyclo[4.1.0]heptan-3-ol sein. Beim Nebenprodukt scheint es sich um das zweite Oxiransubstitutionsprodukt zu handeln, also DL-7-Benzolsulfonyl-(1 α ,2 β ,4 β ,6 α)-7-azabicyclo[4.1.0]heptan-2,4-diol, Ausbeute ca. 7 - 8% und ca. 2%.

- 4) $R_F = 0.23 - 0.35$ 64.7 mg ($2.42 \cdot 10^{-1}$ mmol) kristallines Ausgangsmaterial 62m.

Alle angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf den Umsatz.

Aufgrund der großen Produktvielfalt ist auf weitere Trennungen und auf Charakterisierungen verzichtet worden.

Versuch zur Dehydratisierung von DL-3-Benzolsulfonyl-(1 α ,2 α ,4 α ,5 β ,7 α)-8-oxa-3-azatricyclo[5.1.0.0^{2,4}]octan-5-ol 62m mit

Triphenylphosphan/Tetrachlormethan/Acetonitril

49.0 mg Alkohol 62m ($1.83 \cdot 10^{-1}$ mmol) und 57.8 mg Triphenylphosphan ($2.20 \cdot 10^{-1}$ mmol, 20% Überschuß) werden in 0.3 ml CD₃CN gelöst, mit je 2 Tropfen Triethylamin und Tetrachlormethan versetzt und auf ca. 70°C erwärmt. Nach etwa 45 min hat sich laut ¹H-NMR-Kontrolle (60 MHz) das typische Multiplett von 5-H in ein triplett-artiges Signal verwandelt, alle anderen Absorptionen (Oxiran- und Aziridin-Bereich) weisen jedoch keine signifikante Veränderung auf. Im Olefin-Bereich lassen sich keinerlei Signale registrieren. Nach Zugabe von einer Spatelspitze P₂O₅ und weiteren 2 Tropfen CCl₄ wird nochmals ca. 15 min auf 70°C erhitzt, anschließend die braune Lösung durch PSC (Kieselgel, Chloroform/Aceton = 5:1) aufgetrennt.

Es werden isoliert

- 1) $R_F = 0.00 - 0.09$ Zone mit intensiver Fluoreszenz-
löschung, wahrscheinlich Salze des Typs $[\emptyset_3P-CH_2Cl]^+ Cl^-$.
- 2) $R_F = 0.16 - 0.30$ 14.9 mg ($5.57 \cdot 10^{-2}$ mmol)
Ausgangsmaterial 62m.
- 3) $R_F = 0.34 - 0.63$ Triphenylphosphanoxid (nur qualitativ,
nicht quantitativ bestimmt).
- 4) $R_F = 0.84 - 0.91$ 23.8 mg ($8.33 \cdot 10^{-2}$ mmol) Chlorid 85m,
Ausbeute: 65.3% bezogen auf Umsatz.
- 5) $R_F = 0.92 - 1.00$ Triphenylphosphan (nur qualitativ,
nicht quantitativ bestimmt).

DL-8-Benzolsulfonyl-6-chlor-(1 α ,2 α ,4 α ,6 α ,7 α)-3-oxa-8-aza-
tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]octan (85m)

Schmp. (MeOH): 107 - 107.5°C.-

IR (KBr): 3045 2965 2930 2860 (C-H), 1450 (Aromat), 1332,
1164, 1093, 973, 941, 889, 850, 814, 778, 746,
692, 608, 592, 568 cm⁻¹.-

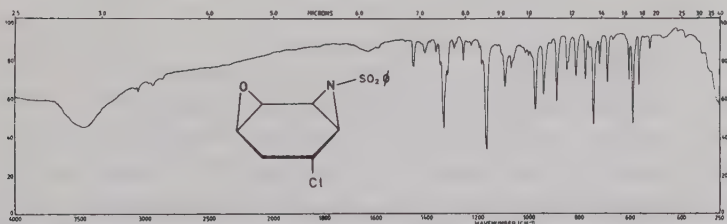


Abb. 137: IR-Spektrum von 85m

¹H-NMR : siehe Abb. 42, Seite 96

¹³C-NMR (CDCl₃, 90.52 MHz): $\delta = 30.2$ (C-5), 36.4 (C-1),
40.0 (C-7), 45.4 (C-2), 46.7 (C-4), 50.6 (C-6),
127.8 (o-Aromaten), 129.2 (m-Aromaten), 133.9
(p-Aromat), 137.7 (s-Aromat).-

MS (70 eV, 80°C): m/e = 250 (6.7%, M⁺-Cl), 223 (5.6, M⁺-Cl,-HCN),
222 (8.0, M⁺-HCl,-HCN und/oder M⁺-Cl,-CO),

146, 144 (8.8, 26.9, $M^+-C_6H_5SO_2$), 141 (13.1, $C_6H_5SO_2^+$), 125 (5.0, $C_6H_5SO^+$), 124 (5.3), 119, 117 (15.5, 51.2, $M^+-C_6H_5SO_2, -HCN$), 109 (9.5, $M^+-C_6H_5SO_2, -Cl$), 108 (11.0, $M^+-C_6H_5SO_2, -HCl$), 89 (11.8), 82 (64.9), 81 (29.8), 80 (62.7, $C_5H_5NH^+$), 78 (13.1), 77 (100.0, $C_6H_5^+$), 65 (6.0, $C_5H_5^+$), 53 (41.1, $C_4H_5^+$), 51 (43.5, $C_4H_3^+$), 39 (22.2, $C_3H_3^+$).

$C_{12}H_{12}ClNO_3S$ (285.8)

Ber.:	C	50.44	H	4.23	N	4.90	S	11.22	Cl	12.41
Gef.:	C	50.33	H	4.16	N	4.94	S	--	Cl	--

DL-3-Benzolsulfonyl-(1 α ,2 α ,4 α ,5 β ,7 α)-8-oxa-3-azatricyclo-
[5.1.0.0^{2,4}]octan-5-ol-(p-toluolsulfonat) (94m)

267.3 mg Alkohol 62m (1.00 mmol) werden in 5 ml abs. Methylenchlorid und 1 ml abs. Triethylamin gelöst und mit 5.00 g käuflichem Tosylanhydrid versetzt. (Im ¹H-NMR-Spektrum des Anhydrids sind 2 Methylsignale im Verhältnis von ca. 1:2 bis 1:3 zu beobachten. Sollte die Verunreinigung durch Toluolsulfonsäure hervorgerufen sein, so wäre der Anteil an Anhydrid somit nur 50% bzw. 60%, die eingesetzte Menge also 2.50 - 3.00 g (7.66 mmol bzw. 9.19 mmol)). Nach 5 d Stehen bei 20°C (die Veresterung verläuft nur langsam, nach kürzerer Zeit ist noch Alkohol nachweisbar) wird mit Methylenchlorid verdünnt, mit Wasser ausgeschüttelt, getrocknet und i.Vak. eingengt. Nach PSC (Kieselgel, Chloroform/Aceton = 5:1, R_F = 0.51 - 0.65) werden 310.8 mg Produkt ($7.37 \cdot 10^{-1}$ mmol, 73.7%) isoliert. Wird die Tosylierung in reinem Pyridin durchgeführt, so verkürzt sich die Reaktionszeit auf ca. 2 - 3 d; vor der PSC empfiehlt sich jedoch eine Vorreinigung über eine Kieselgelsäule.

Schmp. ($CH_2Cl_2/MeOH$ = 1:10): 178.5 - 179°C.-

IR (KBr): 3065 3040 2950 2930 (C-H), 1599 1448 (Aromaten),
1366, 1326, 1192, 1177, 1166, 1091, 965, 946, 936,
903, 814, 789, 740, 663, 610, 557 cm^{-1} .

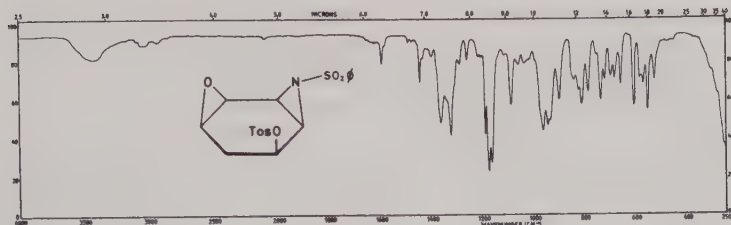


Abb. 138: IR-Spektrum von 94m

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): siehe Abb. 43, Seite 102

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{-THF}$, 250.1 MHz): δ = 1.56 (m, A-Teil eines AB-Systems, 6- H_β), 2.03 (m, B-Teil eines AB-Systems, 6- H_α), 2.44 (s, CH_3), 2.88 (m, 7-H), 3.01 (br. dd, 4-H), 3.17 (t, 1-H), 3.41 (dd, 2-H), 4.90 (ddd, 5-H), 7.42 (m, m-Aromaten, Tosyl), 7.55 (m, m-Aromaten, Benzolsulfonyl), 7.65 (m, p-Aromat), 7.73 (m, o-Aromaten, Tosyl), 7.93 (m, o-Aromaten, Benzolsulfonyl).-

Die Kopplungsdaten sind nahezu identisch mit den Werten des CDCl_3 -Spektrums. Folgende geringfügige Abweichungen treten auf

$J_{1,2} = 3.5$, $J_{1,7} = 4.0$, $J_{5,6\alpha} = 6.5$, $J_{6\alpha,6\beta} = 14.0 - 14.5$ Hz.-

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 90.52 MHz): δ = 21.7 (CH_3), 26.7 (C-6), 36.4 (C-2), 39.4 (C-4), 45.5 (C-1), 48.1 (C-7), 73.8 (C-5), 127.7 (o-Aromaten, Tosyl), 127.9 (o-Aromaten, Benzolsulfonyl), 129.1 (m-Aromaten, Benzolsulfonyl), 130.0 (m-Aromaten, Tosyl), 133.4 (s-Aromat, Tosyl), 133.9 (p-Aromat, Benzolsulfonyl), 137.4 (s-Aromat, Benzolsulfonyl), 145.3 (p-Aromat, Tosyl).

$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_6\text{S}_2$ (421.5)

Ber.:	C	54.14	H	4.54	N	3.32	S	15.21
Gef.:	C	54.06	H	4.41	N	3.26	S	15.38

DL-3-Benzolsulfonyl-(1 α ,2 α ,4 α ,5 β ,7 α)-8-oxa-3-azatricyclo-
[5.1.0.0^{2,4}]octan-5-ol-methansulfonat (95m)

Die Umsetzung erfolgt analog zur Tosylierung: 267.3 mg Alkohol 62m (1.00 mmol), ca. 2 - 3 ml CH₂Cl₂, 300 mg Triethylamin, 350 mg selbst hergestelltes, aus Ether umkristallisiertes Methansulfonsäureanhydrid (2.01 mmol, 100% Überschuß), 2 d Stehen bei 20°C. Ausbeute: 283 mg (8.20·10⁻¹ mmol, 82%). Dünnschichtchromatographisches Verhalten (Kieselgel, Chloroform/Aceton = 5:1): R_F $\approx$ 0.4

Schmp. (CH₂Cl₂/Et₂O = 1:1): 149°C.-

IR (KBr): 3045 3020 2980 2945 (C-H), 1447 (Aromat), 1364, 1351, 1333, 1325, 1316, 1182, 1166, 965, 935, 862, 815, 742, 611, 588, 534 cm⁻¹.-

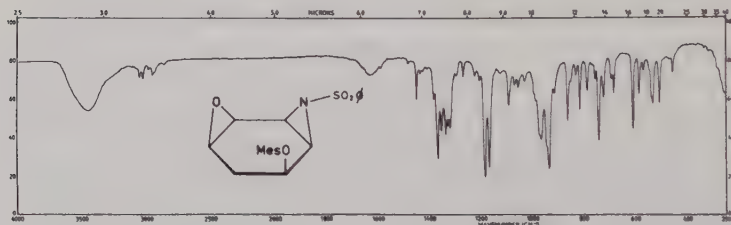


Abb. 139: IR-Spektrum von 95m

¹H-NMR : siehe Abb. 44, Seite 103

¹³C-NMR (CDCl₃, 90.52 MHz): δ = 26.9 (C-6), 37.0 (C-2), 38.8 (C-4), 38.9 (CH₃), 45.5 (C-1), 48.1 (C-7), 72.7 (C-5), 128.1 (o-Aromaten), 129.2 (m-Aromaten), 133.9 (p-Aromat), 137.5 (s-Aromat).-

MS (70 eV, 140°C): m/e = 266 (4.6%, M⁺-CH₃SO₂), 250 (1.7, M⁺-CH₃SO₃), 238 (19.0, M⁺-CH₃SO₂,-CO), 223 (5.5), 204 (4.3, M⁺-C₆H₅SO₂⁺), 141 (28.1, C₆H₅SO₂⁺), 126 (14.5, C₆H₈NO₂⁺), 125 (7.8, C₆H₅SO⁺ und M⁺-C₆H₅SO₂,-CH₃SO₂), 109 (10.8, M⁺-C₆H₅SO₂,-CH₃SO₃), 108 (22.7, M⁺-C₆H₅SO₂,-CH₃SO₂OH), 97 (11.1), 96 (13.9),

82 (63.6), 81 (30.7), 80 (55.3), 79 (22.8), 77 (100.0, $C_6H_5^+$), 68 (18.7), 53 (18.8), 51 (30.0, $C_4H_3^+$), 41 (15.8), 39 (11.8, $C_3H_3^+$).

$C_{13}H_{15}NO_6S_2$ (345.4)

Ber.: C 45.21 H 4.38 N 4.06 S 18.57

Gef.: C 44.78 H 4.36 N 3.97 S 18.43

DL-8-Benzolsulfonyl-(1 α ,2 α ,4 α ,7 α)-3-oxa-8-azatricyclo-
[5.1.0.0^{2,4}]oct-5-en (61m)

a) 123.4 mg Tosylat 94m ($2.93 \cdot 10^{-1}$ mmol) werden in ca. 10 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran (frisch über LAH dest.) gelöst und mit 53 mg frisch sublimiertem K-t-butylat ($4.72 \cdot 10^{-1}$ mmol, 61% Überschuß) versetzt. Rasch beginnt die Lösung sich über gelb nach braun zu verfärben und eine leicht gallertartige Konsistenz (K-Tosylat ?) anzunehmen. Nach 2.5 h Rühren bei 20°C wird mit 10 - 20 ml Methylenchlorid verdünnt, über eine D-4-Fritte abgesaugt und gut nachgewaschen. Die nahezu farblose Lösung wird in der Kälte i.Vak. einrotiert; um ev. Spuren an 4-Benzolsulfonyl-4H-1,4-oxazocin ($R_F \sim 0.9 - 1.0$) vom Bishomobenzol ($R_F \sim 0.4$) zu entfernen, wird mit CH_2Cl_2 über eine kleine Kieselgelsäule filtriert, anschließend das Produkt mit Chloroform/Aceton = 5:1 ($R_F = 0.67 - 0.86$ auf MN PUV₂₅₄) eluiert, in der Kälte eingeengt und aus Methylenchlorid/Ether umkristallisiert, Ausbeute: 52.5 mg ($2.11 \cdot 10^{-1}$ mmol, 71.9%).

Die Bestimmung eines exakten Schmelzpunktes ist problematisch, da je nach Dauer der Aufheizperiode das Bishomobenzol durch unterschiedliche Anteile an Thermolyseprodukt verunreinigt ist. Durch "konventionell" langsames Aufheizen wurde ein erster Richtwert erhalten, durch Eintauchen eines Kapillarschmelzpunktröhrchens in das vorgeheizte Bad (kurze Aufheizdauer) ließ sich dann ein höherer Festpunkt ermitteln; diesen Vorgang wurde dann bei dieser Temperatur wiederholt u.s.w. Als bester Wert ließ sich so 122°C ermitteln.

b) Gemäß obiger Vorschrift werden 590 mg Mesylat 95m ($1.71 \cdot 10^{-1}$ mmol) mit 330 mg K-t-butylat (2.94 mmol, 72% Überschuß) umgesetzt, Ausbeute 104 mg 61m ($4.17 \cdot 10^{-1}$ mmol, 24.4%). Bei mehreren Versuchen wurden jeweils Ausbeuten im Bereich von 20 - 30% erhalten.

Schmp. ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O} = 1:20$): $> 122^\circ\text{C}.$

IR (KBr): 3105 3070 3040 2925 (C-H), 1452 (Aromat), 1323, 1315, 1183, 1171, 1160, 925, 785, 753, 732, $588\text{ cm}^{-1}.$

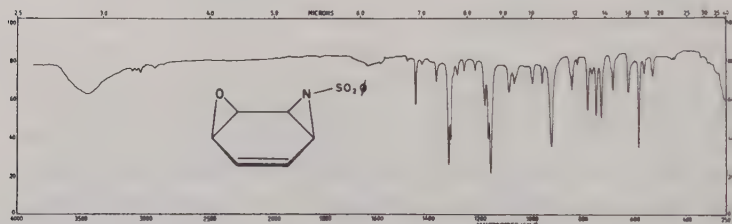


Abb. 140: IR-Spektrum von 61m

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 46, Seite 105

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 90.52 MHz): $\delta = 34.2$ (C-7), 35.2 (C-1), 44.6 (C-4), 44.7 (C-2), 127.5 (C-6), 127.9 (o-Aromaten), 129.2 (m-Aromaten), 130.7 (C-5), 133.8 (p-Aromat), 140.0 (s-Aromat).-

MS (70 eV, 95°C): $m/e = 249$ (8.0%, M^+), 220 (25.2, $\text{M}^+ - \text{CO}, -\text{H}$), 141 (30.4, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2^+$), 108 (100, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$), 81 (24.8), 80 (81.2, $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$), 78 (21.4), 77 (84.4, C_6H_5^+), 53 (57.2, C_4H_5^+), 52 (15.0), 51 (33.4, C_4H_3^+), 50 (10.2), 39 (12.0, C_3H_3^+).

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_3\text{S}$ (249.3)

Ber.:	C	57.82	H	4.45	N	5.62	S	12.86
Gef.:	C	57.70	H	4.22	N	5.46	S	12.62

4-Benzolsulfonyl-4H-1,4-oxazocin (68m)

Oxa-aza-bis- σ -homobenzol 61m wird in Chloroform/Tetrachlormethan gelöst und unter laufender DC-Kontrolle (Kieselgel, Methylenchlorid, R_F (68m) ≈ 0.9) solange rückfließend erhitzt, bis kein Ausgangsmaterial 61m ($R_F \sim 0.4$) mehr nachweisbar ist (ca. 45 min). Das Solvens wird i.Vak. entfernt, der ölige Rückstand in Stickstoff- oder Argon-gesättigtem Methylenchlorid aufgenommen und zur Entfernung geringer Polymeranteile unter Schutzgas über eine kleine Kieselgelsäule filtriert. Das Produkt kristallisiert aus Ethanol oder Methylenchlorid/Petrolether langsam bei -20°C aus, Ausbeute (öliges Rohprodukt): 95%.

Während das Oxazocin in Lösung relativ beständig zu sein scheint, ist es in kristallinem Zustand nur bei -20°C unter Schutzgas haltbar. Bei Sauerstoffzutritt beginnt es sich rasch gelb zu verfärben und eine ölig-schmierige Konsistenz anzunehmen. Daher erfolgt die Angabe des Schmelzpunktes auch nur mit Vorbehalt; im Einklang hiermit sind auch die elementanalytischen Daten allesamt zu niedrig.

Schmp. (PÄ 60/70): 60°C . -

IR (KBr): 3105 3070 2935 2855 (C-H), 1674 1638 (C=C), 1449 (Aromat), 1360, 1173, 1090, 1018, 938, 828, 728, 686, 605, 592, 570 cm^{-1} . -

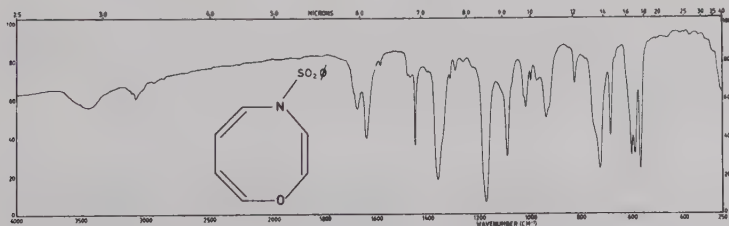


Abb. 141: IR-Spektrum von 68m

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 47, Seite 109

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 20.15 MHz): $\delta = 106.0$ (C-3), 106.2 (C-7), 110.8 (C-6), 122.0 (C-5), 127.2 (o-Aromaten),

129.1 (m-Aromaten), 130.1 (C-2), 133.3 (p-Aromat),
138.6 (s-Aromat), 140.4 (C-8).-

MS (70 eV, 50°C): m/e = 249 (18.3%, M⁺), 220 (23.7, M⁺-CO, -H),
207 (4.1), 141 (26.6, C₆H₅SO₂⁺), 108 (100.0, M⁺-
C₆H₅SO₂), 81 (20.0), 80 (72.9, C₅H₅NH⁺), 78 (19.2),
77 (65.5, C₆H₅⁺), 53 (54.1, C₄H₅⁺), 52 (15.3),
51 (29.2, C₄H₃⁺), 50 (9.9), 39 (11.1, C₃H₃⁺).

C₁₂H₁₁NO₃S (249.3)

Ber.: C 57.82 H 4.45 N 5.62

Gef.: C 56.56 H 4.02 N 5.29

Umsetzung von 4-Benzolsulfonyl-4H-1,4-oxazocin 68m mit
4-Phenyl-1,2,4-triazolindion-3,5 97

Eine kleine Probe Oxazocin 68m, gelöst in Methylenchlorid/
Aceton, wird tropfenweise mit N-Phenyltriazolindion 97, ge-
löst in Aceton, versetzt, bis keine Entfärbung mehr eintritt.
Beim Konzentrieren der gelb-rosa Lösung i. Vak. fällt ein
schwerlöslicher gelblicher Niederschlag aus, der laut quali-
tativen DC-Test (Kieselgel, Chloroform/Aceton = 5:1) einen
R_F-Wert von ca. 0.7 - 0.8 hat. Durch vorsichtiges Umkristal-
lisieren aus wasserfreien Lösungsmitteln sollte eine Reini-
gung möglich sein. Filtration über eine kleine Kieselgelsä-
ule hingegen führt zu einem öligen Produkt, das nur noch wenig
Neigung zur Kristallisation aufweist; offensichtlich werden
Hydrolyse- und/oder Zersetzungs Vorgänge durch das Säulenmate-
rial ausgelöst.

Umsetzung von Oxa-aza-bis-σ-homobenzol 61m mit Diazomethan

262 mg Bishomobenzol 61m (1.05 mmol) werden in ca. 15 ml Me-
thylenchlorid/Ether = 1:1 gelöst; aus 3.21 g N-Nitroso-N-
methyltosylamid (14.98 mmol), gelöst in 19 ml Ether, und
0.75 g KOH in 1.5 ml Wasser + 5 ml Ethanol + 1.5 ml Ether

wird Diazomethan hergestellt und zusammen mit Ether in die Lösung von 61m eingeleitet (ca. 14 - 15 facher Überschuß an CH_2N_2). Mit Aluminiumfolie gegen Lichteinwirkung geschützt wird die Lösung dann 60 h bei 5°C stehengelassen.

Ohne vorher von ausgefallenen Kristallen abzusaugen wird die gesamte Lösung zur Entfernung überschüssigen Diazomethans i. Vak. eingengt und mit Ether der Kristallisation überlassen. Es werden isoliert: 141 mg kristallines Produkt und 178 mg teils ölig, teils kristallines Material.

Die isolierten farblosen Kristalle weisen keinen einheitlichen Schmelzpunkt auf, da es sich laut 250 MHz- ^1H -NMR-Spektrum um ein Gemisch aus Ausgangsmaterial 61m (> 50%) und 2 Pyrazolinen handelt. Trotz des Vorhandenseins von 61m lassen sich die Oxiran- und Aziridin-Signale des cis-Pyrazolins, welches im Überschuß vorliegt, dem Spektrum entnehmen.

Bei einer Wiederholung des Versuches sollte 61m in reinem Methylenchlorid vorgelegt werden, möglicherweise ist es durch zuviel Ether in der Kälte dann auskristallisiert und der CH_2N_2 -Addition weitgehendst entzogen worden. Auch eine längere Reaktionszeit könnte von Vorteil sein.

DL-3-Benzolsulfonyl-(1 α ,2 α ,4 α ,5 α ,7 α ,8 α)-6-oxa-3,9,10-triazatetracyclo[6.3.0.0^{2,4}.0^{5,7}]undec-9-en (98m)

^1H -NMR (CDCl_3 , 250.1 MHz): δ = 2.30 (m, 1-H), 3.14 (t, 2-H), ~3.37 (m, 4-H), ~3.57 (m, 5-H), 3.75 (t, 7-H), 4.14 (ddd, 11-H $_{\beta}$), 4.58 (br. dd, 11-H $_{\alpha}$), 5.00 (td, 8-H).-

$J_{1,2} \approx 7$, $J_{1,8} \approx 10$, $J_{1,11\alpha} = 10 - 10.5$,

$J_{1,11\beta} = 7.5 - 8.5$, $J_{2,4} \approx 7$, $J_{5,7} \approx 3.5$,

$J_{7,8} = 2.5 - 3.5$, $J_{8,11\beta} = 2.5 - 3.5$,

$J_{11\alpha,11\beta} = 17 - 18 \text{ Hz}^*)$.

*) Die Kopplungsdaten können nur annähernd angegeben werden, da kein gespreiztes (10 Hz/cm), sondern lediglich ein Übersichtsspektrum (35 Hz/cm) existiert.

DL-3-Benzolsulfonyl-(1 α ,2 β ,4 β ,5 β ,7 β ,8 α)-6-oxa-3,9,10-triaza-
tetracyclo[6.3.0.0^{2,4}.0^{5,7}]undec-9-en (99m)

¹H-NMR (CDCl₃, 250.1 MHz): δ = 4.33 (ddd, 11-H β), 4.67 (br. dd, 11-H α), 4.79 (br. d, 8-H).-

$J_{1,8}$ = 8.5 - 10.5, $J_{1,11\beta}$ = 7.5 - 8.5,

$J_{8,11\beta}$ = 2.5 - 3.5, $J_{11\alpha,11\beta}$ = 17 - 18 Hz.-

C₁₃H₁₃N₃O₃S (291.3) Ber.: C 53.60 H 4.50 N 14.42

Photochemische Umsetzung der Pyrazoline 98m und 99m zu den
Oxa-azatris- σ -homobenzolen 100m und 101m

128 mg kristallines Gemisch der beiden Pyrazoline 98m und 99m und Bishomobenzol 61m (laut ¹H-NMR ca. 60 mg Pyrazoline, ca. 0.20 - 0.22 mmol) werden in 125 ml wasserfr. Aceton gelöst und für 60 min bei -20°C mit einem 150 W - Hochdruckbrenner unter Stickstoff bestrahlt. Laut 250 MHz-¹H-NMR-Kontrolle sind dann keine Pyrazoline mehr nachweisbar, das cis-Oxaazatris- σ -homobenzol 100m das nahezu ausschließliche Produkt. Bishomobenzol 61m ist nur mehr in Spuren vorhanden.

Die braune Lösung wird i.Vak. eingengt und durch PSC auf drei Kieselgelplatten (Chloroform/Aceton = 5:1) aufgetrennt. Es werden isoliert

- 1) R_F = 0.38 - 0.47 9.7 mg gelbes Öl, das eine starke Fluoreszenzlöschung hervorruft, möglicherweise ortho-(N-Benzolsulfonyl)aminophenol.
- 2) R_F = 0.70 - 0.75 7.5 mg Öl; laut ¹H-NMR liegt ein Gemisch aus trans-Oxaazatris- σ -homobenzol 101m und Bishomobenzol 61m (ca. 5:1) vor. Die Ausbeute läßt sich abschätzen zu 8 - 12% bezogen auf eingesetztes Pyrazolinguemisch.
- 3) R_F = 0.76 - 0.85 43.5 mg (1.65·10⁻¹ mmol) cis-Oxaazatris- σ -homobenzol 100m, Ausbeute abgeschätzt zu 75 - 83%.

Das cis/trans-Isomerenverhältnis der beiden Oxaazahomobenzole liegt also zwischen 6:1 und 10:1 (im Pyrazolingemisch läßt sich das cis/trans-Verhältnis zu ca. 3:1 abschätzen).

DL-6-Benzolsulfonyl-(1 α ,2 β ,4 β ,5 β ,7 β ,8 α)-3-oxa-6-azatetra-
cyclo[6.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]nonan (101m)

¹H-NMR : siehe Abb. 49, Seite 114

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.83 MHz): δ = 7.7, 10.2, 11.8 (C-1,-8,-9), 36.1, 37.0 (C-5,-7), 46.4, 49.1 (C-2,-4), 128.0 (o-Aromaten), 129.3 (m-Aromaten), 133.7 (p-Aromat).- Signal für s-Aromat wegen zu geringer Intensität nicht erkennbar.-

MS (70 eV, 100°C): m/e = 234 (0.7%, M⁺-CO,-H), 141 (7.5, C₆H₅SO₂⁺), 122 (30.9, M⁺-C₆H₅SO₂), 95 (14.2, M⁺-C₆H₅SO₂-HCN), 94 (38.2, M⁺-C₆H₅SO₂-CO), 93 (19.0, M⁺-C₆H₅SO₂-CO,-H), 80 (7.0), 78 (17.3), 77 (100.0, C₆H₅⁺), 68 (12.3), 67 (81.7), 66 (16.3), 65 (23.8, C₅H₅⁺), 57 (7.6), 55 (21.1), 54 (9.8), 53 (21.4), 52 (10.0), 51 (61.6, C₄H₃⁺), 50 (18.2), 43 (15.2), 41 (77.7), 40 (18.4), 39 (69.0, C₃H₃⁺).

C₁₃H₁₃NO₃S (263.3)

Ber.: C 59.30 H 4.98 N 5.32 S 12.18

DL-6-Benzolsulfonyl-(1 α ,2 α ,4 α ,5 α ,7 α ,8 α)-3-oxa-6-azatetra-
cyclo[6.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]nonan (100m)

Schmp. (CH₂Cl₂/Et₂O = 1:10): 131.5°C.-

IR (KBr): 3090 3065 3010 2925 2850 (C-H), 1448 (Aromat), 1310, 1158, 1090, 980, 916, 873, 858, 782, 760, 742, 718, 683, 603, 570, 528 cm⁻¹.-

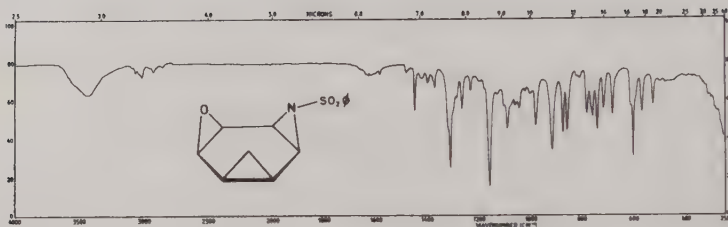


Abb. 142: IR-Spektrum von 100m

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 48, Seite 113

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 62.83 MHz): $\delta = 3.9, 4.6, 7.2$ (C-1, -8, -9),
 $34.6, 34.7$ (C-5, -7), $44.0, 47.0$ (C-2, -7), 127.7
 (o-Aromaten), 129.2 (m-Aromaten), 133.5 (p-Aromat). -
 Signal für s-Aromat wegen zu geringer Intensität
 nicht erkennbar.

MS (70 eV, 100°C): $m/e = 262$ (0.5%, $\text{M}^+ - 1$), 234 (7.4, $\text{M}^+ - \text{CO}, -\text{H}$),
 141 (15.0, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2^+$), 125 (2.4, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}^+$), 123 (8.5),
 122 (100.0, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$), 120 (10.2, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2, -2\text{H}$),
 95 (32.5, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2, -\text{HCN}$), 94 (52.2, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2, -\text{CO}$),
 93 (22.6, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2, -\text{CO}, -\text{H}$)*, 78 (14.3), 77 (95.4,
 C_6H_5^+), 68 (10.5), 67 (69.6), 66 (21.7), 65 (17.8,
 C_5H_5^+), 55 (11.2), 53 (21.4, C_4H_5^+), 51 (39.9, C_4H_3^+),
 50 (10.7), 41 (47.9), 40 (13.5), 39 (43.6, C_3H_3^+).

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_3\text{S}$ (263.3)

Ber.: C 59.30 H 4.98 N 5.32 S 12.18

Gef.: C 59.25 H 5.06 N 5.32 S 12.03

Thermische Isomerisierung von DL-6-Benzolsulfonyl-(1 α ,2 α ,4 α ,
5 α ,7 α ,8 α)-3-oxa-6-azatetracyclo[6.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]nonan (100m)
zu DL-(Z,Z,Z)-4,7-Dihydro-4-benzolsulfonyl-1H-1,4-oxazonin (102m)

Wenige mg cis-Oxaazatris- σ -homobenzol 100m werden in ca.
0.3 ml wasserfr. CDCl₃ gelöst und in einem dickwandigen NMR-
Röhrchen für 25 - 30 min bei 150°C thermolysiert. Laut ¹H-
NMR-Kontrolle ist die Isomerisierung quantitativ, das Trien
unter den Herstellungsbedingungen stabil und das 1,3-H-Ver-
schiebungsprodukt nicht nachweisbar.

¹H-NMR : siehe Abb. 50, Seite 116

DL-4-(N-Benzolsulfonyl)amino-(1 α ,3 β ,4 β ,6 α)-7-oxabicyclo-
[4.1.0]heptan-3-ol (107m)

Die Umsetzung erfolgt wie bei 65m beschrieben: 2.50 g
benzolhaltiges Cyclohexenoxid (ca. 2.4 g reines Epoxid,
25.0 mmol), 285 mg TEBA (1.25 mmol), 8.36 g Chloramin B Tri-
hydrat (31.2 mmol), 12.5 ml OsO₄-Standard-Lösung, 125 ml
Chloroform, 125 ml Wasser, 15 h heftiges Rühren bei 55 - 60°C,
zweimaliges Extrahieren mit 1 proz. NaOH (gesättigt mit NaCl)
und einmal mit konz. NaCl-Lösung.

Nicht umgesetztes Olefin (R_F $\approx$ 0.9 - 1.0) läßt sich durch
Säulenchromatographie (Kieselgel MN 60, Chloroform/Aceton =
5:1) vom Hydroxiamin mit kleinerem R_F-Wert abtrennen. Das
produktthaltige Eluat wird i.Vak. eingeeengt und aus Chloroform
umkristallisiert, Ausbeute: 1.44 g (5.36 mmol, ca. 21 - 22%
bezogen auf eingesetztes Olefin).

Dünnschichtchromatographisches Verhalten (Kieselgel, Chloro-
form/Aceton = 5:1): R_F = 0.20 - 0.39.

Schmp. (CHCl₃): 148.5°C

IR (KBr): 3515 3490 (OH), 3270 (NH), 3065 3030 3000 2980
2940 (C-H), 1449 (Aromat), 1340, 1327, 1312, 1156,
1079, 1037, 1002, 965, 921, 797, 758, 720, 688,
590, 563, 437 cm⁻¹.-

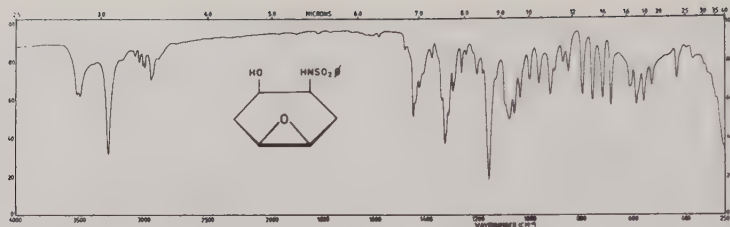


Abb. 143: IR-Spektrum von 107m

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 51, Seite 119

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 90.52 MHz): δ = 28.1, 30.0 (C-2,-5), 51.6, 51.9, 52.4 (C-1,-4,-6), 67.6 (C-3), 126.8 (o-Aromaten), 129.2 (m-Aromaten), 132.7 (p-Aromat), 141.3 (s-Aromat).-

MS (70 eV, 115 $^\circ\text{C}$): m/e = 269 (0.7%, M^+), 251 (1.4, $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$), 141 (34.4, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2^+$), 129 (7.9), 128 (100.0, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$), 125 (9.0, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}^+$), 110 (33.5, $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$), 99 (8.8), 98 (8.1), 84 (12.2), 83 (17.3), 82 (11.1), 81 (9.8), 78 (18.9), 77 (85.6, C_6H_5^+), 58 (9.9), 57 (12.2), 56 (20.0), 55 (11.8), 51 (23.3, C_4H_3^+), 44 (12.9), 41 (10.2), 39 (6.9, C_3H_3^+).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_4\text{S}$ (269.3)

Ber.: C 53.52 H 5.61 N 5.20 S 11.91

Gef.: C 53.64 H 5.64 N 5.26 S 12.20

DL-4-(N-Benzolsulfonyl)amino-(1 α ,3 β ,4 β ,6 α)-7-oxabicyclo-
[4.1.0]heptan-3-ol-acetat (108m)

Die Acetylierung erfolgt wie bei 66m beschrieben mit DMAP als Katalysator: 404 mg Alkohol 107m (1.50 mmol), ca. 250 mg Triethylamin (2.5 mmol), ca. 250 mg Acetanhydrid (2.4 mmol), ca. 20 mg Katalysator ($1.6 \cdot 10^{-1}$ mmol), 2 h Stehen bei 20 $^\circ\text{C}$;

1 - 2 ml Methanol, 1 h bei 20°C, Einengen i.Vak., Reinigung
über Säule ($\emptyset = 1.5$ cm, h = 10 cm, Kieselgel, Chloroform/
Aceton = 5:1), Kristallisation aus Acetonitril,
Ausbeute: 423 mg (1.36 mmol, 90.6%).

Schmp. (CH_3CN): 142°C.-

IR (KBr): 3325 (NH), 3100 3055 3005, 2975 2955 2925 (C-H),
1740 (C=O), 1453, 1447, 1424, 1323, 1238, 1229,
1163, 1155, 1074, 1048, 932, 871, 853, 796, 763,
763, 727, 711, 693, 624, 605, 579, 557 cm^{-1} .-

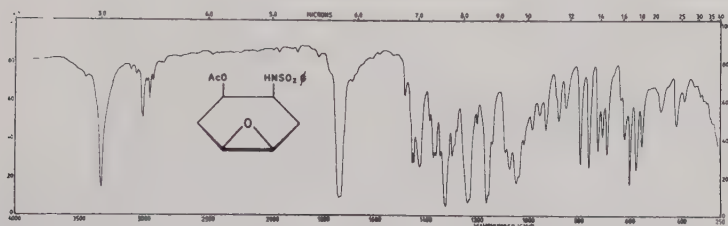


Abb. 144: IR-Spektrum von 108m

^1H -NMR : siehe Abb. 52, Seite 121

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 90.52 MHz): $\delta = 21.0$ (CH_3), 25.2 (C-2),
28.8 (C-5), 49.2 (C-4), 50.9, 51.9 (C-1, -6),
67.8 (C-3), 126.9 (o-Aromaten), 129.1 (m-Aromaten),
132.4 (p-Aromat), 141.8 (s-Aromat), 170.7 (C=O).-

MS (70 eV, 90°C): $m/e = 251$ (11.4%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{COOH}$), 187 (19.7),
170 (23.6, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$), 155 (4.4, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH}$),
144 (17.8), 141 (30.7, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2^+$), 125 (9.6, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}^+$),
117 (48.8), 115 (28.8), 111 (12.3), 110 (100.0, $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{COOH} - \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$),
92 (9.0), 91 (21.3), 83 (15.8), 82 (19.9), 78 (14.2), 77 (79.3, C_6H_5^+), 67 (9.0),
65 (12.9), 64 (10.0), 57 (7.1), 56 (9.0), 55 (10.0),
51 (17.1, C_4H_3^+), 43 (77.2, CH_3CO^+), 41 (9.4),
39 (9.6, C_3H_3^+).

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_5\text{S}$ (311.4)

Ber.:	C	54.01	H	5.50	N	4.50	S	10.30
Gef.:	C	53.98	H	5.55	N	4.75	S	10.38

Saure Hydrolyse von DL-4-(N-Benzolsulfonyl)amino-(1 α ,3 β ,
4 β ,6 α)-7-oxabicyclo[4.1.0]heptan-3-ol 107m

808 mg Epoxid 107m (3.00 mmol) werden in 25 ml 10 proz. wässr. H₂SO₄-Lösung 2 h unter Rückfluß erhitzt und die Lösung nach dem Abkühlen mit 2 N NaOH auf pH = 6.8 neutralisiert. Das Aminotriol-Gemisch wird durch kontinuierliche Extraktion mit Essigester (Kutscher-Steudel-Extraktor, 16 h) aus der wässr. Na₂SO₄-Lösung, Trocknen mit MgSO₄ und Einengen i. Vak. gewonnen. Die Trennung erfolgt durch PSC (16 Platten Kieselgel, Aceton/Benzol = 3:1). Es werden isoliert

- 1) R_F = 0.20 - 0.36 237.2 mg (8.26 · 10⁻¹ mmol, 27.5%)
DL-5-(N-Benzolsulfonyl)amino-(1 α ,2 β ,4 α ,5 α)-1,2,4-cyclohexantriol 109m.
- 2) R_F = 0.39 - 0.54 504.4 mg (1.76 mmol, 58.5%)
DL-5-(N-Benzolsulfonyl)amino-(1 α ,2 β ,4 β ,5 β)-1,2,4-cyclohexantriol 110m.

Beide Verbindungen werden mit Methanol vom Kieselgel eluiert und aus Chloroform extraktiv umkristallisiert.

DL-5-N-(Benzolsulfonyl)amino-(1 α ,2 β ,4 α ,5 α)-1,2,4-cyclohexantriol (109m)

Schmp. (CHCl₃): 190 - 190.5°C.-

IR (KBr): 3700 - 3000 (br., OH, NH), 2930 (br., C-H),
1630, 1448 (Aromat), 1324, 1157, 1090, 1054,
1043, 998, 763, 721, 689, 623, 590, 540 cm⁻¹.-

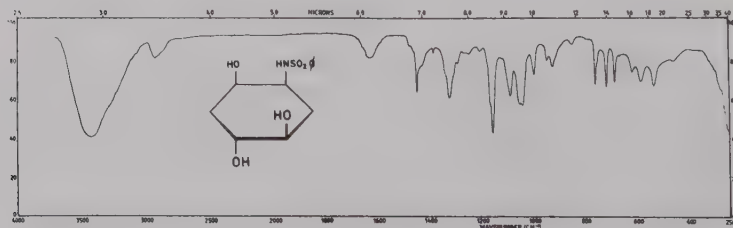


Abb. 145: IR-Spektrum von 109m

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 53, Seite 123

$^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O , 90.52 MHz): $\delta = 33.3, 37.0$ (C-3,-6), 54.1 (C-5), 69.2, 70.1, 73.0 (C-1,-2,-4), 127.4 (o-Aromaten), 130.4 (m-Aromaten), 134.4 (p-Aromat), 139.9 (s-Aromat).-

MS (70 eV, 160°C): $m/e = 288$ (1.2%, $\text{M}^+ + 1$), 215 (5.0), 214 (8.8), 213 (7.6), 212 (61.6, $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$?), 184 (24.0), 170 (11.1), 158 (10.3), 146 (8.4, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$), 143 (6.4), 141 (50.1, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2^+$), 130 (18.3), 129 (16.1), 128 (18.3, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2, -\text{H}_2\text{O}$), 112 (12.7), 111 (59.6, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2, -\text{H}_2\text{O}, -\text{OH}$), 110 (11.9), 94 (8.0), 85 (10.7), 84 (11.1), 83 (11.5), 78 (20.3), 77 (100.0, C_6H_5^+), 72 (73.2), 70 (10.7), 58 (16.1), 57 (12.6), 56 (11.9), 51 (19.1, C_4H_3^+), 45 (10.3), 44 (33.0), 43 (10.0).

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_5\text{S}$ (287.3)

Ber.: C 50.16 H 5.96 N 4.87 S 11.16

Gef.: C 49.92 H 5.87 N 5.09 S 11.31

DL-5-(N-Acetyl-,N-Benzolsulfonyl)amino-(1 α ,2 β ,4 α ,5 α)-1,2,4-cyclohexantriol-triacetat (111m)

86.2 mg Triol 109m (0.30 mmol) werden in 10 ml Methylenchlorid suspendiert, mit 1 ml Triethylamin, 1 ml Acetanhydrid und ca. 50 mg DMAP versetzt, worauf das Triol langsam in Lösung zu gehen beginnt. Nach 3 d bei 20°C werden 2 ml Methanol zugefügt (Aufsieden), die Lösung nach 1 h i.Vak. eingeengt und durch PSC aufgetrennt (Kieselgel, Chloroform/Aceton = 5:1).

Eine dünnere Zone bei $R_F = 0.60 - 0.70$ (vermutlich das Triacetat) wird verworfen, die Hauptfraktion bei $R_F = 0.81 - 0.89$ isoliert, Ausbeute: 115.2 mg 111m ($2.53 \cdot 10^{-1}$ mmol, 84.3%).

Schmp. (EtOH): 162°C .-

IR (KBr): 2945 (C-H), 1742 1711 (C=O), 1447 (Aromat),
1370, 1354, 1257, 1235, 1168, 1044, 757, 722,
689, 599, 578, 571 cm^{-1} .

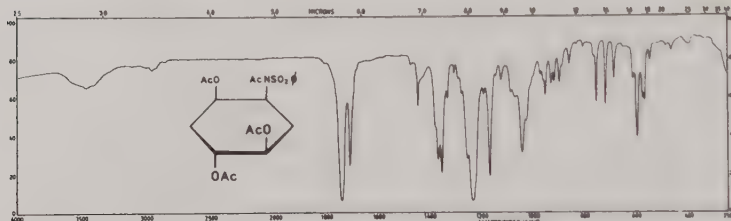


Abb. 146: IR-Spektrum von 111m

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 54, Seite 124

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 62.83 MHz): δ = 20.9 (2 CH_3), 21.2 (CH_3),
26.7 (NCOCH_3), 29.8, 33.5 (C-3, -6), 57.9 (C-5),
69.7, 70.1, 73.2 (C-1, -2, -4), 127.2 (o-Aromaten),
129.8 (m-Aromaten), 134.1 (p-Aromat), 140.5
(s-Aromat), 170.2, 170.4, 170.8, 171.3 (C=O).

$\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{NO}_9\text{S}$ (455.5)

Ber.:	C 52.74	H 5.53	N 3.08	S 7.04
Gef.:	C 52.69	H 5.50	N 3.10	S 6.96

DL-5-(N-Benzolsulfonyl)amino-(1 α ,2 β ,4 β)-1,2,4-cyclohexan-
triol (110m)

Schmp. (CHCl_3): 132 - 133°C.-

IR (KBr): 3700 - 3000 (br. OH, NH), 2930 2890 (C-H), 1448
(Aromat), 1310, 1293, 1158, 1087, 1050, 1008,
938, 848, 757, 723, 688, 628, 590, 558 cm^{-1} .

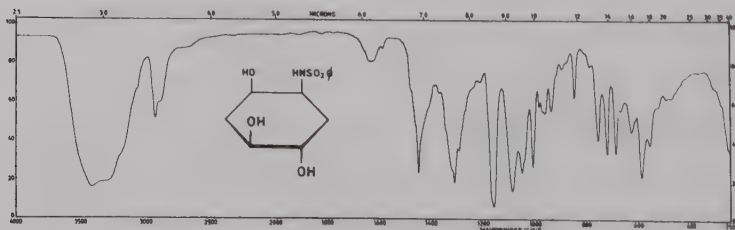


Abb. 147: IR-Spektrum von 110m

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 55, Seite 125

$^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O , 90.52 MHz): $\delta = 33.3, 35.1$ (C-3,-6), 54.1 (C-5), 68.2, 70.2, 71.9 (C-1,-2,-4), 127.5 (o-Aromaten), 130.3 (m-Aromaten), 134.3 (p-Aromat), 140.0 (s-Aromat).-

MS (70 eV, 160°C): m/e = 288 (0.9%, $\text{M}^+ + 1$), 214 (9.9), 212 (58.1, $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$?), 184 (22.7), 170 (10.9), 158 (10.9), 146 (9.9, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$), 141 (52.0, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2^+$), 130 (19.3), 129 (16.4), 128 (20.8, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O}$), 111 (61.6, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{OH}$), 110 (13.8), 94 (17.4), 85 (11.3), 84 (13.2), 83 (11.5), 78 (19.9), 77 (100.0, C_6H_5^+), 72 (73.3), 70 (10.3), 58 (17.1), 57 (13.8), 56 (12.0), 51 (19.5, C_4H_3^+), 45 (10.7), 44 (36.0), 43 (10.3).

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_5\text{S}$ (287.3)

Ber.: C 50.16 H 5.96 N 4.87 S 11.16

Gef.: C 49.68 H 5.82 N 4.81 S 11.07

DL-5-(N-Benzolsulfonyl)amino-(1 α ,2 β ,4 β ,5 β)-1,2,4-cyclohexan-
triol-triacetat (112m)

143.7 mg Triol 110m (0.50 mmol) werden in 10 ml Methylenchlorid in Gegenwart von ca. 50 mg DMAP bei 20°C acetyliert (1 ml Triethylamin, 1 ml Acetanhydrid, 3 h). Nach Zugabe von 1 ml Methanol (1 h Stehen) und Einengen i.Vak. wird über Kieselgel (Chloroform/Aceton = 5:1) filtriert, Ausbeute: 181.1 mg ($4.38 \cdot 10^{-1}$ mmol, 87.6%).

Chromatographisches Verhalten (Kieselgel MN PUV₂₅₄, Chloroform/Aceton = 5:1): $R_F = 0.60 - 0.69$.

Schmp. ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH} = 1:10$): 181°C.-

IR (KBr): 3245 (NH), 2975 2930 2855 (C-H), 1748 1734 1727 (C=O), 1450 (Aromat), 1373, 1273, 1243, 1233, 1224, 1168, 1093, 1031, 766, 724, 696, 587 cm^{-1} .-

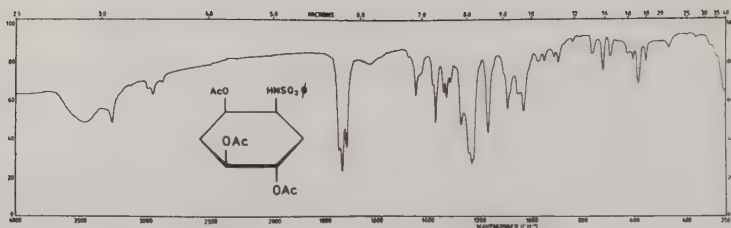


Abb. 148: IR-Spektrum von 112m

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 56, Seite 126

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 90.52 MHz): δ = 20.8 (CH_3), 20.9 (2 CH_3), 29.0 (C-3), 29.7 (C-6), 49.5 (C-5), 68.3 (C-2), 68.8 (C-1), 69.1 (C-4), 126.9 (o-Aromaten), 129.3 (m-Aromaten), 132.9 (p-Aromat), 140.6 (s-Aromat), 169.5, 169.6, 169.8 (3 C=O).

$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}_8\text{S}$ (413.4)

Ber.:	C	52.29	H	5.61	N	3.39	S	7.76
Gef.:	C	52.25	H	5.65	N	3.29	S	7.90

(1 α ,2 β ,5 β ,6 α ,7 α ,8 α)-Tetracyclo[4.2.2.0^{2,5}]deca-3,9-dien-7,8-dicarbonsäureanhydrid (113)

Wie von W. REPPE ²⁷⁴⁾ beschrieben, werden 250 g Cyclooctatetraen (2.40 mol) zu einer kochenden Lösung von 250 g Maleinsäureanhydrid (2.55 mol, ca. 6% Überschuß) in 500 ml wasserfreiem o-Dichlorbenzol zugetropft und 1 h bei 160 - 170°C gehalten. Nach dem Erkalten werden die Kristalle abgesaugt, mit Ether vom Dichlorbenzol befreit und hieraus ex- traktiv umkristallisiert, Ausbeute 420 - 440 g (2.08 - 2.18 mol, 86.5 - 90.5%).

Pentacyclo[4.4.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]decan-9,10-dicarbonsäure- anhydrid (114)

50.0 g Dien 113 (247.3 mmol) werden in 4.0 l einer Aceton - Benzol-Mischung (ca. 1:2) gelöst und bei 20°C unter Stick- stoff mit einem 2000 W Quecksilber-Hochdruckbrenner bestrahlt, bis laut ¹H-NMR-Kontrolle kein Olefin mehr nachweisbar ist (je nach Alter der Lampe 25 - 150 h; während der Bestrahlung entsteht in der Regel zu wenigen hundert mg ein extrem schwer- löslicher, nicht identifizierter weißer Niederschlag, der ggf. nach wenigen h abfiltriert werden sollte). Die braun-gelbe Lösung wird am Rotationsverdampfer i.Vak. eingeeengt bis eine kristalline Masse entsteht. Diese wird in Chloroform (mit 0.7% Ethanol) aufgenommen und hiermit über Kieselgel ($\emptyset$ = 5 cm, h = 60 cm) chromatographiert. Da die braunen Verunreinigungen nur langsam laufen, kann das Photoprodukt als farblose Lö- sung isoliert werden. Nach Entfernen des Solvens i.Vak. und Trocknen an der Ölpumpe (maximal 10 min) werden 35 - 40 g (173 - 198 mmol, 70 - 80%) weißkristallines, schwach süßlich riechendes Produkt 114 erhalten, das für die weitere Umset- zung hinreichend sauber ist.

trans-Pentacyclo[4.4.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]decan-9-10-dicarbon-
säure (118)

16.2 g Na-Methylat (300 mmol) gelöst in 500 ml wasserfr. Methanol werden zu einer Aufschlämmung von 17.6 g Anhydrid 114 (87.0 mmol) in 100 - 200 ml wasserfr. Methanol gegeben und unter Rühren 1 h unter Rückfluß erhitzt. Es wird abgekühlt und i.Vak. eingeengt bis ein gelbes Öl verbleibt. Nach Zugabe von 500 ml Wasser wird nochmals unter Rühren 1 h zum Sieden erhitzt, im Eisbad abgekühlt und die Lösung filtriert. Dann wird unter guter Eiskühlung und Rühren konz. Salzsäure zugefügt; nach Neutralisation der Lösung beginnt die Dicarbonsäure als feinkristalliner Niederschlag auszufallen *) (HCl-Zugabe bis pH ~ 1 - 2). Die Säure wird abfiltriert und zur Entfernung von HCl-Resten auf der Fritte tockengesaugt. Letzte Feuchtigkeitsreste werden im Vak.exsikkator über P₄O₁₀ entfernt. Man erhält 15.0 - 15.8 g 118 (68 - 72 mmol, 85 - 90%).

*) *Bei einigen Versuchen ist es vorgekommen, daß die Säure nicht kristallin, sondern als zähes, schleimiges Öl anfiel. Bei Verwendung von p.A.-Reagentien (Methanol, HCl) kann dies umgangen werden.*

Pentacyclo[4.4.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]undec-9-en (116) (Basketen)

8.10 g trans-Dicarbonsäure 118 (36.78 mmol) werden in einem 200 ml Sulfierkolben, der mit Rührer, Gaseinleitungsrohr und Rückflußkühler versehen ist, in 35 ml wasserfr. Acetonitril (UV-Qualität) und 6 ml wasserfr. Pyridin (über Ca-Hydrid destilliert) aufgeschlämmt. Nachdem Reaktionsgefäß und Lösung mit trockenem Argon (über KOH-Trockenturm geleitet) gespült bzw. gesättigt worden sind, werden 18.05 g frisch aus Eisessig umkristallisiertes, im Hochvakuum über P₄O₁₀ getrocknetes Bleitetraacetat (40.7 mmol) zugegeben und heftig gerührt. Im Verlauf von ca. 10 - 15 min wird die Temp. bis auf 70 - 80°C gesteigert. Unter leichtem Aufschäumen entsteht eine

klare, braune Lösung, aus der plötzlich ein feinkristalliner, weiß-gelber Niederschlag ausfällt. Dann wird abgekühlt, mit 200 ml 5 proz. Salpetersäure versetzt und mehrmals mit n-Pentan extrahiert. Falls die Phasentrennung durch ausgefallene Bleisalze und Schaumbildung erschwert ist, kann noch halbkonz. HNO_3 zugefügt werden, bis der Niederschlag nahezu aufgelöst ist. Die vereinigten Pentanextrakte werden erst mit 5 proz. NaHCO_3 -Lösung, dann mit gesättigter Kochsalz-Lösung gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird über eine 20 cm Vigreux-Kolonne abdestilliert, wobei die max. Heizbadtemp. zuletzt 60°C beträgt. Man erhält ein gelblich gefärbtes Rohprodukt, welches mit Pentan über Kieselgel ($\varnothing = 1.5$ cm, $h = 10$ cm) filtriert wird. Nach Abdestillieren des Solvens wie beschrieben verbleiben ca. 4.0 g farbloses Öl, welches laut $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle (60 MHz) zu 50 - 70% aus Basketen besteht, Ausbeute 40 - 60%. Für alle weiteren Umsetzungen wird direkt dieses Rohprodukt eingesetzt.

5-Oxahexacyclo[5.4.0.0^{2,10}.0^{3,9}.0^{4,6}.0^{8,11}]undecan (119)

3.0 g pentan-haltige Basketen-Rohlösung (1.5 - 2.1 g (11.5 - 16.1 mmol) Basketen) werden mit 50 ml wasserfr. Methylenchlorid verdünnt und ca. 4.5 g 70 proz. m-Chlorperbenzoesäure (3.15 g (18.3 mmol) reine Persäure, 58 - 13% Überschuß), die sich fast vollständig auflöst, zugefügt. Nach ca. 1 - 2 min setzt die Reaktion ein, erkennbar am Aufsieden der Lösung und Ausfallen der m-Chlorbenzoesäure.

Nach 24 h bei 20°C wird mit 20 - 30 ml CH_2Cl_2 verdünnt und getrocknetes (KOH-Turm) Ammoniak-Gas eingeleitet. Nach dem Absaugen der Ammoniumsalze wird mit verd. Bisulfitlösung gewaschen, mit MgSO_4 getrocknet, vorsichtig in der Kälte i. Vak. eingeengt und der Rückstand bei $80^\circ\text{C}/10^{-1}$ Torr sublimiert, Ausbeute 1.82 g Basketenoxid 119 (12.4 mmol, ca. 92 - 77%).

Für analytische Zwecke kann das Produkt gaschromatographisch rein (2 m, 2.5% SE-30, 140°C) gewonnen werden.

Schmp. (subl.): 117°C (abgeschm. Kapillare)

IR (KBr): 2975 (C-H), 1417, 1275, 1243, 1197, 953, 834, 623, 468 cm⁻¹.

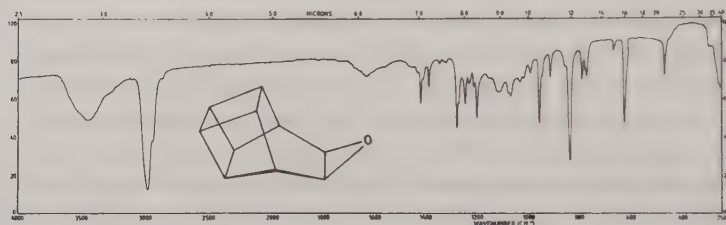


Abb. 149: IR-Spektrum von 119

¹H-NMR : siehe Abb. 57, Seite 131

¹³C-NMR (CDCl₃, 25.15 MHz): δ = 34.6, 38.0, 40.3, 42.8 (C-1, -2, -3, -7, -8, -9, -10, -11), 48.2 (C-4, -6).-

MS (70 eV, 20°C): m/e = 146 (3.0%, M⁺), 145 (14.8, M⁺-1), 131 (10.3), 129 (13.6, M⁺-OH), 128 (18.5, M⁺-H₂O), 127 (14.3), 118 (13.3), 117 (100.0, M⁺-CO, -H), 116 (25.3), 115 (77.8), 91 (62.5, C₇H₇⁺), 81 (33.3, C₅H₅O⁺), 78 (23.3), 77 (12.6), 68 (12.8), 65 (18.8, C₅H₅⁺), 63 (10.8), 53 (11.3), 52 (27.8), 51 (20.0), 39 (38.9, C₃H₃⁺).

C ₁₀ H ₁₀ O	(146.2)	Ber.:	C	82.16	H	6.89
		Gef.:	C	81.87	H	6.87

DL-Trans-10-Azido-pentacyclo[4.4.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]decan-9-ol (120)

250 mg Basketenoxid 119 (1.71 mmol) werden in 6 - 7 ml wasserfr. Methanol gelöst und mit 191 mg $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ (0.94 mmol) und 167 mg Natriumazid (2.57 mmol) 24 h unter Rühren rückfließend erhitzt. Die abgekühlte Lösung wird filtriert, der Niederschlag mit 50 proz. wässr. Methanol nachgewaschen und das Methanol i.Vak. weitgehendst entfernt. Nach dreimaliger Extraktion der wässr. Lösung mit Essigester wird mit $MgSO_4$ getrocknet, i.Vak. eingengt, in Methylenchlorid aufgenommen und die braune Lösung über eine kleine Kieselgelsäule ($\emptyset = 1.5$ cm, $h = 10$ cm) filtriert. Das nahezu farblose Filtrat wird sodann i.Vak. konzentriert und der Rückstand, der sich nicht zur Kristallisation bringen läßt, durch Kurzwegdestillation bei $60^\circ C / 5 \cdot 10^{-2}$ Torr gereinigt, Ausbeute 240 mg Azidalkohol 120 (1.27 mmol, 74.2%) als farbloses Öl.

IR (Film, NaCl): 3360 (br., OH), 2975 2920 (C-H), 2095 (N_3), 1307, 1240, 1207, 1053, 1026, 977, 941 cm^{-1} .

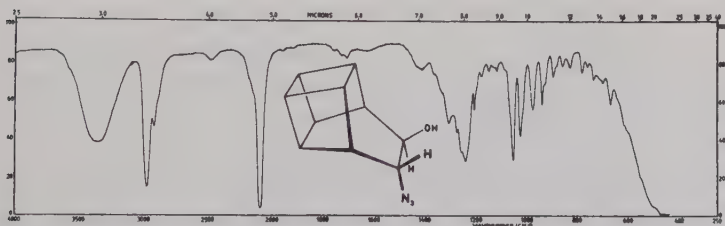


Abb. 150: IR-Spektrum von 120

¹H-NMR : siehe Abb. 58, Seite 133

$C_{10}H_{11}N_3O$	(189.2)	Ber.: C	63.48	H	5.86	N	22.21
		Gef.: C	63.85	H	5.83	N	21.29

DL-Trans-10-Azido-pentacyclo[4.4.0.0^{2,5}.0^{3,9}.0^{4,7}]decan-9-ol-acetat (121)

240 mg Azidoalkohol 120 (1.27 mmol) werden mit 3 ml Acetanhydrid/Pyridin (1:1) 36 h bei 20°C stehengelassen. Dann wird vorsichtig i.Vak. eingeeengt bis ein hellbraunes Öl verbleibt, welches in Methylenchlorid aufgenommen und über eine kurze Kieselgelsäule ($\varnothing = 1.5$ cm, $h = 10$ cm) filtriert wird. Nach Konzentrieren des farblosen Eluats wird der Rückstand bei 60°C/10⁻¹ Torr einer Kurzwegdestillation unterworfen, Ausbeute 263 mg Acetat 121 (1.14 mmol, 89.7%) als farbloses Öl.

IR (Film, NaCl): 2970 (C-H), 2090 (N₃), 1736 (C=O), 1363, 1230, 1207, 1047, 1026, 975, 941, 834 cm⁻¹.

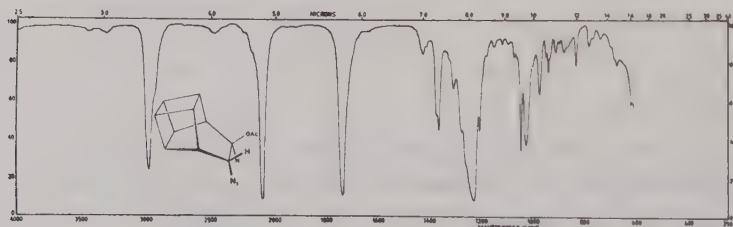


Abb. 151: IR-Spektrum von 121

¹H-NMR : siehe Abb. 59, Seite 133

¹³C-NMR (CDCl₃, 90.52 MHz): $\delta = 21.2$ (CH₃), 35.2, 35.5, 36.0, 36.1 (C-2, -3, -6, -7), 38.2, 38.6 (C-1, -8), 43.2 (C-4, -5), 59.1 (C-10), 71.2 (C-9), 170.3 (C=O).

C₁₂H₁₃N₃O₂ (231.3) Ber.: C 62.33 H 5.67 N 18.17

DL-Trans-10-Azido-pentacyclo[4.4.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]decan-9-ol-(p-toluolsulfonat) (122)

360 mg Azidoalkohol 120 (1.90 mmol) werden in ca. 3 ml wasserfr. Pyridin gelöst und mit 545 mg p-Toluolsulfochlorid (2.86 mmol, 50% Überschuß) versetzt. Nach 1 d Stehen bei 20°C scheiden sich aus der braunen Lösung weiße Kristalle von Pyridinium-Chlorid ab, nach 2 d werden unter guter Eiskühlung ca. 1 - 2 ml Wasser unter Rühren zugesetzt; anschließend wird noch 2 h bei 20°C gerührt. Nach Zugabe von 10 ml Methylenchlorid wird solange 10 proz. H₂SO₄ zugetropft, bis das Reaktionsgemisch sauer reagiert (pH = 3-4). Die org. Phase wird abgetrennt, die wässrige Lösung noch dreimal nachextrahiert. Es wird mit MgSO₄ getrocknet, i.Vak. etwas eingeengt und über eine kurze Kieselgelsäule (Ø = 1.5 cm, h = 10 cm) filtriert, dann aus Methanol umkristallisiert, Ausbeute 549 mg Azidosylat 122 (1.60 mmol, 84.0%).

Schmp. (MeOH): 76°C.-

IR (KBr): 3010 2975 (C-H), 2195 (N₃), 1595 (Aromat), 1493, 1335, 1190, 1172, 969, 903, 887, 840, 814, 794, 710, 563, 550 cm⁻¹.-

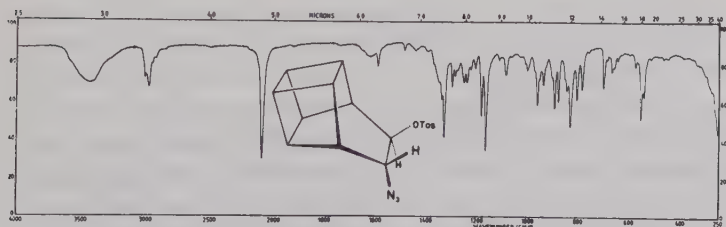


Abb. 152: IR-Spektrum von 122

¹H-NMR : siehe Abb. 60, Seite 134

¹³C-NMR (CDCl₃, 90.52 MHz): δ = 21.6 (CH₃), 34.7, 35.5, 35.8, 36.0 (C-2,-3,-6,-7), 38.1, 38.2 (C-1,-8), 43.1 (C-4,-5), 58.6 (C-10), 78.9 (C-9), 127.8 (o-Aromaten), 129.9 (m-Aromaten), 133.9 (s-Aromat), 144.9 (p-Aromat).

$C_{17}H_{17}N_3O_3S$ (343.4)

Ber.:	C	59.46	H	4.99	N	12.24	S	9.34
Gef.:	C	59.23	H	4.92	N	12.32	S	9.37

5-Azahexacyclo[5.4.0.0^{2,10}.0^{3,9}.0^{4,6}.0^{8,11}]undecan-5-carbon-säure-ethylester (123)

2.70 g Azidosylat 122 (7.86 mmol) werden in 120 ml wasserfr. Tetrahydrofuran gelöst und zu einer Suspension von 2.52 g $LiAlH_4$ (66.5 mmol) in 120 ml wasserfr. THF getropft. Nach beendeter Zugabe wird noch 1 - 2 h gerührt, dann 360 ml wasser-gesättigter Ether sowie 240 ml 30 proz. Seignettesalz-Lösung zugegeben. Die Ether-Schicht wird abgetrennt, die wässrige Phase sechsmal mit je 100 ml Ether nachextrahiert und die vereinigten org. Lösungen mit $MgSO_4$ getrocknet. In der Kälte wird i.Vak. auf ca. 500 ml eingengt, 28 g Ionenaustauscher Lewatit MP 62 basisch (über P_4O_{10} i.Vak. getrocknet) zugegeben und 850 mg Chlorameisensäure-ethylester (7.83 mmol), gelöst in 20 ml wasserfr. Ether, unter Eiskühlung im Verlauf von 3 h zugetropft.

Nach 15 h Rühren bei 20°C wird abgesaugt, nachgewaschen und in der Kälte das Solvens abgezogen. Es verbleibt ein braun-gelbes Öl, das auf Al_2O_3 W 200 neutral, Akt.-Stufe II oder III (ICN Pharmaceuticals GmbH & Co) mit Methylenchlorid chromatographiert wird^{*)}. Als 1. Fraktion wird eine Verunreinigung (hellgelbes Öl) erhalten, die im ^1H -NMR-Spektrum ein intensives Signal bei $\delta \approx 0.9$ (m) ergibt. Hierauf wird das Urethan 123 eluiert, das nach längerer Verweilzeit auf der Säule mit immer mehr undef. Zersetzungsprodukten verunreinigt ist.

^{*)} Die ursprüngliche Verwendung von Al_2O_3 W 200 neutral, Akt. Super I stellte sich im nachhinein als unvorteilhaft heraus, da rasch Zersetzungs Vorgänge ausgelöst wurden (vergl. die Ausbeute !).

Die hellgelbe, urethanhaltige Fraktion wird nach Einengen i. Vak. kristallin und läßt sich bei $80^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr sublimieren. Es entstehen weiße, fast durchsichtige Nadeln und Plättchen. Statt Sublimation kann auch aus Ethanol umkristallisiert werden, das Produkt weist denselben Schmelzpunkt auf; Ausbeute 90 - 100 mg (0.41 - 0.46 mmol, 5.3 - 5.8%).

Schmp. (EtOH): 81°C (abgeschm. Kapillare)

IR (KBr): 2980 2960 2935 (C-H), 1712 (C=O), 1473, 1409, 1368, 1280, 1257, 1240, 1395, 1095, 1021 cm^{-1} .

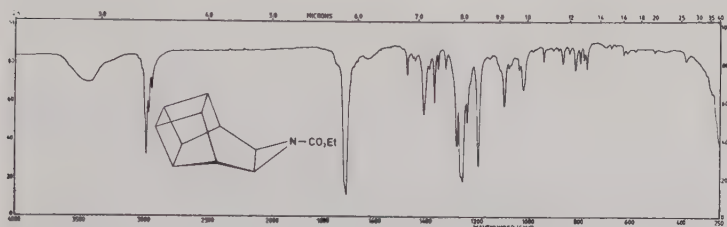


Abb. 153: IR-Spektrum von 123

^1H -NMR : siehe Abb. 61, Seite 135

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 62.83 MHz): δ = 14.4 (CH_3), 33.2 (C-3,-7), 34.0 (C-4,-6), 37.8 (α 3.10), 40.2 (α 3.10), 42.8 (α 3.20)(C-1,-2,-8,-9,-10,-11), 62.4 (CH_2), 164.1 (C=O). -

MS (70 eV, 40°C): m/e = 217 (0.5%, M^+), 188 (3.8, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$), 172 (3.4, $\text{M}^+ - \text{OC}_2\text{H}_5$), 145 (9.8), 144 (57.6, $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$), 143 (22.7), 129 (14.0), 128 (27.2), 118 (10.0), 117 (34.4), 116 (13.7), 115 (37.8), 108 (14.3), 92 (10.3), 91 (25.9, C_7H_7^+), 80 (100.0, $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}^+$), 67 (12.7), 65 (17.2, C_5H_5^+), 52 (10.0), 51 (11.4), 39 (17.7, C_3H_3^+).

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_2$	(217.3)	Ber.: C	71.87	H	6.96	N	6.45
		Gef.: C	72.22	H	6.96	N	6.71

Umsetzung von Basketen 116 mit p-Toluolsulfonylazid

5.0 g pentan-haltige Basketen-Rohlösung (2.5 - 3.5 g (19.2 - 26.9 mmol) Basketen) und 11.82 g p-Toluolsulfonylazid (59.9 mmol, 210 - 120% Überschuß) werden in 25 ml Tetrachlormethan/TMS gelöst und bei 20°C stehen gelassen. Die Reaktion verläuft sehr langsam, erkennbar an der langsamen Abnahme der Olefin-Signale im ^1H -NMR-Spektrum. Nach 42 d wird durch PSC (Kieselgel, Methylenchlorid) aufgetrennt. Überschüssiges Tosylazid und Reste an Basketen befinden sich an der Fließmittelfront, mehrere, nicht näher identifizierte Fraktionen*) treten bei $R_F < 0.4$ auf. Bei $R_F = 0.42 - 0.52$ werden 1149 mg N-Tosyl-basketenimin 124 (3.84 mmol, 20 - 14%) isoliert.

*) Bei $R_F < 0.4$ treten 3 Fraktionen auf, die ihrerseits wieder aus mehreren Komponenten bestehen. Als ein Produkt in diesen Gemischen ließ sich das leichtflüchtige Pentacyclo[4.4.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]undecan-9-on 125 (ca. 100 - 200 mg) isolieren. Da das Basketenimin 124 nicht sublimierbar ist, wurden bei der Aufarbeitung keinerlei Vorkehrungen bezüglich flüchtiger Verbindungen getroffen. Daher dürfte die Ausbeute an Keton 125 wesentlich höher sein.

5-(p-Tolylsulfonyl)-5-azahexacyclo[5.4.0.0^{2,10}.0^{3,9}.0^{4,6}.0^{8,11}]-undecan (124)

Schmp. ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O} = 1:10$): 153°C.-

IR (KBr): 3020 2990 2975 2930 (C-H), 1597 (Aromat), 1313, 1308, 1158, 1093, 994, 971, 864, 754, 680, 608, 559, 545 cm^{-1} .-

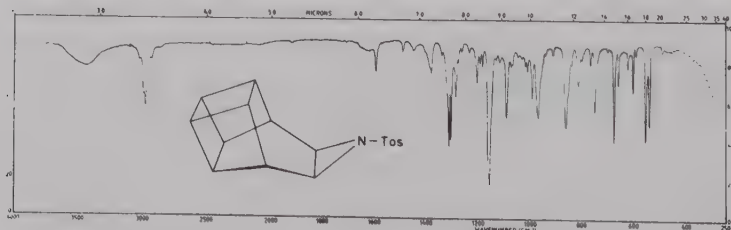


Abb. 154: IR-Spektrum von 124

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 63, Seite 137

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 360 MHz): δ = 1.88 (s, CH_3), 2.62 (m, zwei H), 2.72 (m, zwei H), 2.89 (m, zwei H) (1-,2-,8-,9-, 10-,11-H), 2.82 (quint., 3-,7-H), 2.99 (m, 4-,6-H), 6.78 (m, m-Aromaten), 7.89 (m, o-Aromaten).-

$$|J_{3,4} + J_{3,6}| = |J_{6,7} + J_{4,7}| = 5.5,$$

$$|J_{4,6} + J_{3,7}| = 7.5 \text{ Hz. -}$$

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 62.83 MHz): δ = 21.6 (CH_3), 32.2 (C-3,-7), 37.1 (C-4,-6), 37.7, 39.9, 42.9 (C-1,-2,-8,-9,-10, -11), 127.7 (o-Aromaten), 129.7 (m-Aromaten), 136.1 (s-Aromat), 144.1 (p-Aromat).-

MS (70 eV, 100°C): m/e = 299 (0.2%, M^+), 155 (11.4, Tos^+), 144 (34.1, $\text{M}^+ - \text{Tos}$), 118 (91.6), 117 (100.0, $\text{M}^+ - \text{Tos} - \text{HCN}$), 116 (82.1), 115 (30.7), 92 (6.0), 91 (38.0, C_7H_7^+), 65 (15.1, C_5H_5^+), 39 (10.0, C_3H_3^+).

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}$ (299.4)

Ber.: C 68.20 H 5.72 N 4.68 S 10.71

Gef.: C 67.91 H 5.70 N 4.47 S 10.62

Pentacyclo[4.4.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]decan-9-on (125)

Schmp.: (subl.): 82°C Lit.^{269,275}: $85-87^\circ\text{C}$ (MeOH).-

IR (KBr): 2985 2930 2905 (C-H), 1727 1700 (C=O), 1383, 1352, 1284, 1239, 1166, 1004, 942, 883 cm^{-1} .-

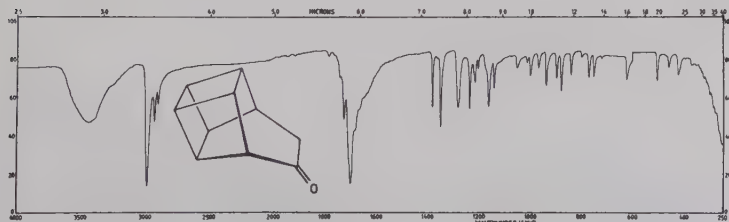


Abb. 155: IR-Spektrum von 125

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 62, Seite 136

MS (70 eV, 25 - 40°C): $m/e = 146$ (3.7%, M^+), 117 (13.0, $\text{M}^+ - \text{CO} - \text{H}$), 115 (10.2, C_9H_7^+), 104 (100.0, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_2\text{O}$), 103 (25.8), 91 (17.5, C_7H_7^+), 78 (47.4, C_6H_6^+), 77 (9.3), 65 (7.8, C_5H_5^+), 63 (6.5), 52 (11.0), 51 (13.2, C_4H_3^+), 39 (22.9, C_3H_3^+).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}$ (146.2) Ber.: C 82.16 H 6.89

Umsetzung von Basketen 116 mit Dichlorcarben zu 5,5-Dichlor-hexacyclo[5.4.0.0^{2,10}.0^{3,9}.0^{4,6}.0^{8,11}]undecan (127)

4.0 g pentan-haltige Basketen-Rohlösung werden mit 10 ml Benzol verdünnt und 32 ml 50 proz. NaOH-Lösung und 250 mg TEBA (1.10 mmol) zugefügt. Unter heftigem Rühren und Kühlung im Eis-Wasser-Bad werden im Verlauf von 10 - 12 h 24 ml Chloroform zugetropft und noch 6 h weitergerührt. Nach Verdünnen mit ca. 300 ml Wasser wird 5 mal mit ca. 150 - 200 ml Chloroform extrahiert. Nach Trocknen mit MgSO_4 wird über eine D-4-Fritte filtriert, die mit Kieselgel (ca. 2 - 3 cm) und Glaswolle belegt ist, um ein Verstopfen zu verhindern. Nach Entfernen des Solvens i.Vak. kann das braun-kristalline Rohprodukt ggf. nochmals über Kieselgel ($\emptyset = 1.5$ cm, $h = 10$ cm) mit Methylenchlorid gereinigt werden. Nach Sublimation bei 80°C/5 $\cdot 10^{-2}$ Torr werden 2.83 g (13.3 mmol) weißkristallines Dichlorhomobasketen 127 erhalten.

Gesamtausbeute über zwei Reaktionsstufen (bezogen auf trans-Dicarbonsäure 115): 36.1%.

Lit.^{275,277}): 0.25 x 0.60 x 100 = 15.0%.

Schmp. (subl.): 87°C (abgeschm. Kapillare), Lit.²⁷⁷): 87 - 89°C (MeOH)

IR (KBr): 2990 2970 2960 (C-H), 1305, 1271, 1265, 1242, 1208, 1035, 1015, 987, 965, 938, 805, 755, 586, 553 cm^{-1}

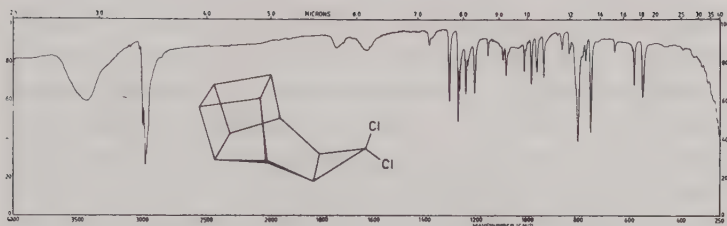


Abb. 156: IR-Spektrum von 127

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 64, Seite 138

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 90.52 MHz): $\delta = 27.7$ (C-4,-6), 31.1 (C-3,-7 ?), 39.0, 40.4, 43.0 (C-1,-2,-8,-9,-10,-11), 63.1 (C-5).-
 $^1\text{J}_{\text{C-1,H}} = ^1\text{J}_{\text{C-2,H}} \approx 150$, $^1\text{J}_{\text{C-3,H}} = ^1\text{J}_{\text{C-7,H}} \approx 140$,
 $^1\text{J}_{\text{C-4,H}} = ^1\text{J}_{\text{C-6,H}} \approx 156$, $^1\text{J}_{\text{C-8,H}} = ^1\text{J}_{\text{C-9,H}} \approx 150$,
 $^1\text{J}_{\text{C-10,H}} = ^1\text{J}_{\text{C-11,H}} \approx 150 \text{ Hz.}$

MS (70 eV, 20°C): $m/e = 215, 213, 211$ (0.1, 0.5, 0.8%, M^+-H), 179, 177 (3.2, 13.0, M^+-Cl), 177, 175 (13.0, 9.7, $\text{M}^+-\text{HCl}, -\text{H}$), 164, 162 (4.7, 14.7, $\text{M}^+-\text{CH}_3\text{Cl}$), 151, 149 (5.2, 13.2, $\text{M}^+-\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$), 142 (61.8, $\text{M}^+-2 \text{ Cl}$), 141 (100.0, $\text{M}^+-\text{HCl}, -\text{Cl}$), 128 (12.2, $\text{C}_{10}\text{H}_8^+$), 116 (12.0), 115 (32.7, C_9H_7^+), 103 (14.0), 91 (12.2, C_7H_7^+), 77 (11.0, C_6H_5^+), 65 (9.0, C_5H_5^+), 52 (10.7), 51 (10.7) 39 (13.2, C_3H_3^+).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Cl}_2$	(213.1)	Ber.:	C	62.00	H	4.73	Cl	33.27
		Gef.:	C	61.58	H	4.46	Cl	32.96

Hexacyclo[5.4.0.0^{2,10}.0^{3,9}.0^{4,6}.0^{8,11}]undecan (128)

1066 mg Dichlorhomobasketen 127 (5.00 mmol) werden in wenigen ml wasserfreiem THF gelöst und zu einer Lösung aus ca. 750 mg Natrium (32.6 mmol) in 40 - 50 ml flüssigem Ammoniak zuge- tropft. Nach 5 h Rühren bei ca. -50°C wird soviel NH_4Cl zuge- geben, daß eine farblose Lösung entsteht, und läßt dann, am

besten über Nacht, das Lösungsmittel abdampfen. Es wird in ca. 10 - 15 ml Wasser aufgenommen, dreimal mit Pentan extrahiert, mit MgSO_4 getrocknet und das Solvens an einer 20 cm-Vigreux-Kolonne abdestilliert. Der Rückstand wird bei 60 - 80°C/15 Torr sublimiert und liefert 504 mg (3.49 mmol, 69.9%) weiße, wachsartig-weiche Kristalle von intensivem Geruch. Für analytische Zwecke kann gaschromatographisch reines Produkt (2 m, 2% SE-30, 130°C) gewonnen werden.

Schmp. (subl.): 56.5°C (abgeschm. Kapillare)

IR (NaCl, Film): 3065 (Cyclopropan-C-H), 2960 2905 (C-H), 1448, 1346, 1310, 1270, 1262, 1238, 1207, 1022, 1012, 957, 939, 864, 807, 767, 759 cm^{-1} .

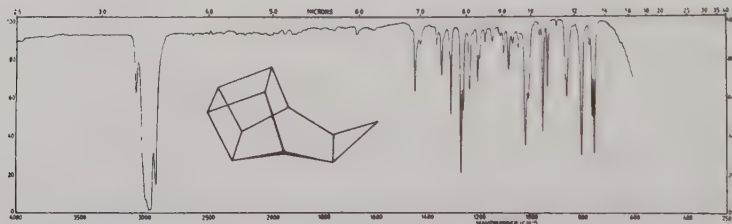


Abb. 157: IR-Spektrum von 128

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 65, Seite 139

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 20.15 MHz): δ = 0.3 (C-5), 6.6 (C-4,-6), 33.2 (C-3,-7), 39.1, 40.3, 42.0 (C-1,-2,-8,-9,-10,-11).

MS (70 eV, 150°C): m/e = 144 (8.9%, M^+), 143 (27.9, M^+-H), 141 (15.2), 130 (10.0), 129 (100.0, M^+-CH_3), 128 (91.3), 127 (21.2), 117 (15.5), 116 (26.9), 115 (40.4, C_9H_7^+), 91 (32.7, C_7H_7^+), 79 (37.5), 78 (23.1), 77 (21.2), 66 (31.7), 65 (17.3), 51 (16.3, C_4H_3^+).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}$	(144.2)	Ber.:	C	91.61	H	8.39
		Gef.:	C	91.46	H	8.65

5-Oxahexacyclo[5.4.0.0^{2,11}.0^{3,9}.0^{4,6}.0^{8,10}]undecan (129)

- A. 119 wird in Diphenylether gelöst und auf 230°C erhitzt. Mit $t_{1/2} \sim 80-85$ min findet Isomerisierung zu 129 statt. Wegen der besseren Isolierbarkeit von 129 ist Weg B vorzuziehen.
- B. Die Umsetzung von Basketenoxid 119 mit AgBF_4 (20°C, Methanol) liefert DL-trans-10-Methoxi-pentacyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,8}.0^{5,7}]decan-9-ol; 129 muß daher durch Epoxidierung von Snouten 135 dargestellt werden.

Snouten: Basketen-Rohlösung wird mit CDCl_3 /[D₄]-Methanol/TMS verdünnt und unter Lichtabschirmung solange mit kat. Mengen an AgBF_4 gerührt, bis laut ¹H-NMR-Kontrolle kein Edukt mehr vorliegt. Es wird über Kieselgel filtriert, mit Pentan nacheluiert und an einer 20 cm Vigreux-Kolonnen eingengt, Ausbeute 90 - 95% abgeschätzt.

Snoutenoxid: Die Epoxidierung erfolgt mit m-Chlorperbenzoesäure entsprechend 116 → 119, Ausbeute: 70 - 80%.

Schmp. (subl.): 123°C (abgeschm. Kapillare).-

IR (KBr): 3065 3050 3035 3015 2970 2940 2860 (C-H),
1416, 1253, 1207, 926, 885, 839, 824, 783, 758,
615 cm⁻¹.-

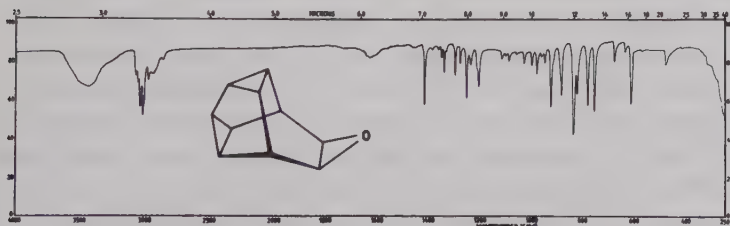


Abb. 158: IR-Spektrum von 129

¹H-NMR : siehe Abb. 66, Seite 140

¹³C-NMR (CDCl_3 , 62.83 MHz): $\delta = 24.1$ (α 1.78), 30.4 (α 2.08)
(C-10,-11), 28.5 (α 1.46), 32.4 (α 1.67) (C-1,-2,
-8,-9), 35.0 (C-3,-7), 53.0 (C-4,-6).-

$$\begin{aligned}
 {}^1J_{C-1,H} &= {}^1J_{C-2,H} \text{ oder } {}^1J_{C-8,H} = {}^1J_{C-9,H} = 172, \\
 {}^1J_{C-3,H} &= {}^1J_{C-7,H} = 140 - 150, \\
 {}^1J_{C-4,H} &= {}^1J_{C-6,H} = 184, \quad {}^1J_{C-10,H} = 172 \text{ oder } 175, \\
 {}^1J_{C-11,H} &= 175 \text{ oder } 172 \text{ Hz.}
 \end{aligned}$$

MS (70 eV, 20°C): m/e = 146 (9.1%, M⁺), 145 (25.5, M⁺-1), 131 (11.3), 129 (14.6, M⁺-OH), 128 (16.4, M⁺-H₂O), 118 (28.5), 117 (100.0, M⁺-CO, -H), 116 (23.0), 115 (58.2), 91 (43.4, C₇H₇⁺), 81 (27.3, C₅H₅O⁺?), 78 (24.0), 77 (10.5), 68 (13.5), 65 (13.5, C₅H₅⁺), 63 (10.1), 51 (13.3, C₄H₃⁺), 39 (23.0, C₃H₃⁺).

C₁₀H₁₀O⁰ (146.2) Ber.: C 82.16 H 6.89
 Gef.: C 82.27 H 6.94

Hexacyclo[5.4.0.0²,11.0³,9.0⁴,6.0⁸,10]undecan (131)

- A. Homobasketen 128 wird in gereinigtem Diphenylether gelöst und im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen auf 325°C erhitzt. Nach 2.5 h ist laut NMR-Kontrolle die Umwandlung zum Homosnuten 131 abgeschlossen.
- B. Homobasketen wird in CDCl₃/[D₄]-Methanol/TMS gelöst und unter Lichtausschluß mit kat. Mengen an AgBF₄ bei 20°C gerührt. Nach ca. 1 d ist die Umwandlung laut ¹H-NMR-Kontrolle beendet. Es wird über eine kleine Kieselgelsäule filtriert (Ø = 1.5 cm, h = 10 cm), mit Methylenchlorid nachgewaschen und an einer 20 cm Vigreux-Kolonnen eingengt. Nach Kurzwegdestillation bei 60°C/15 Torr erhält man ca. 95% Homosnuten 131 als farbloses Öl.

IR (NaCl, Film): 3020 2920 (C-H), 1335, 1299, 1273, 1093, 1030, 932, 891, 814, 804, 778, 750 cm⁻¹.

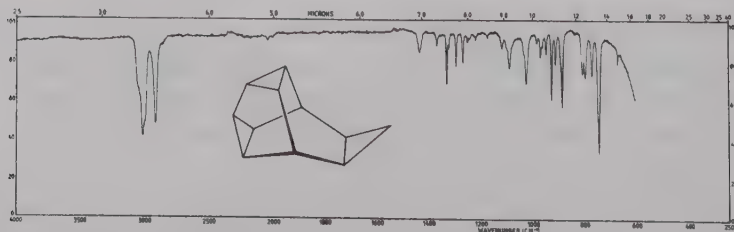


Abb. 159: IR-Spektrum von 131

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 67, Seite 143

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 90.52 MHz): δ = 6.0 (C-5), 11.6 (C-4,-6),
24.2 (C-11), 27.5 (C-10), 28.2 (C-1,-2), 31.8
(C-3,-7), 33.6 (C-8,-9).-

MS (70 eV, 200°C): m/e = 144 (19.2%, M^+), 143 (23.2, M^+-1),
130 (10.7), 129 (100.0, $\text{C}_{10}\text{H}_9^+$), 128 (70.1), 127
(17.3), 117 (13.4), 116 (32.0, C_9H_8^+), 91 (17.9,
 C_7H_7^+), 84 (19.4), 79 (42.0, C_6H_7^+), 78 (23.8), 66
(45.4, C_6H_6^+), 65 (12.6), 51 (9.7, C_4H_3^+), 39
(20.7, C_3H_3^+).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}$	(144.2)	Ber.: C	91.61	H	8.39
		Gef.: C	91.79	H	8.67

DL-5,6-Dichlor-pentacyclo[5.4.0.0²,10.0³,9.0⁸,11]undec-4-en (132)

139 mg Dichlorhomobasketen 127 ($6.52 \cdot 10^{-1}$ mmol) werden in ein mit trockenem Argon gespültes NMR-Röhrchen gebracht und im Ölbad 60 min auf 180°C erhitzt. Nachdem mit CCl_4/TMS -Lösung die Vollständigkeit der Umlagerung $^1\text{H-NMR}$ -spektrometrisch überprüft worden ist, wird die Lösung in eine kleine Sublime überführt, dort eingeengt und der braune Rückstand bei 40 - 50°C/5 $\cdot 10^{-2}$ Torr einer Kurzwegdestillation unterworfen. Es entsteht ein farbloses, intensiv riechendes Öl, das laut 360 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle nur wenig undefinierte Zersetzungs- und/oder Folgeprodukte enthält. Der Polymerrückstand in der Sublime beträgt ca. 9 mg (ca. 6-7%). Die Ausbeute an Produkt läßt sich so indirekt zu 85 - 90% abschätzen.

Analysenreines Material erhält man durch zweifache Destillation. Bei größeren Ansätzen bereitet die Isolierung des Produktes Schwierigkeiten, da die Flüchtigkeit des Olefins mit ansteigender Polymerkonzentration immer mehr herabgesetzt wird, so daß längere Destillationszeiten in Kauf genommen werden müssen.

Die Isomerisierung des Dichlorhomobasketens lässt sich auch in Lösung (Diphenylether, 60 min, 180°C) durchführen, bietet aber keinerlei Vorteile, da das Lösungsmittel sich nur schlecht abtrennen lässt.

IR (NaCl, Film): 3040 (Olefin-C-H), 2975 2900 (C-H), 1646 (C=C), 1283, 1020, 973, 942, 862, 841, 718, 659 cm^{-1} .

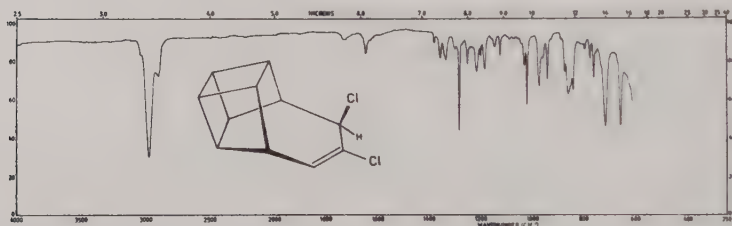


Abb. 160: IR-Spektrum von 132

^1H -NMR : siehe Abb. 68, Seite 145

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 90.52 MHz): δ = 38.6 (C-3), 40.1 (α 3.14), 40.7 (α 3.23), 42.4 (α 3.63), 43.5 (α 3.42), 45.3 (α 3.42), 48.1 (α 3.63) (C-1, -2, -8, -9, -10, -11), 45.0 (C-7), 66.8 (C-6), 133.3 (C-4), 135.9 (C-5).-

MS (70 eV, 95°C): m/e = 214, 212 (1.7, 2.7%, M^+), 179, 177 (9.0, 29.0, $\text{M}^+ - \text{Cl}$), 164, 162 (3.6, 11.8, $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{Cl}$), 151, 149 (4.8, 15.9, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$), 149, 147 (15.9, 11.8, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5, -\text{HCl}$), 142 (67.1), 141 (100.0, $\text{M}^+ - \text{HCl}, -\text{Cl}$), 128 (13.0), 127 (20.3), 125 (47.1), 115 (42.9, C_9H_7^+), 113 (15.3), 112 (12.6), 111 (17.6), 100 (14.7), 99 (14.7), 91 (9.2, C_7H_7^+), 89 (13.8), 77 (18.2, C_6H_5^+), 75 (11.1), 70 (12.3), 66 (30.0, C_6H_6^+), 65 (35.7, C_6H_5^+), 63 (24.0), 57.5 (9.2), 52 (16.4), 51 (22.7, C_4H_3^+), 50 (11.4), 40 (80.0, Ar^+ ?), 39 (37.1, C_3H_3^+).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Cl}_2$	(213.1)	Ber.: C	62.00	H	4.73	Cl	33.27
		Gef.: C	61.85	H	4.54	Cl	33.00

Umsetzung von Basketenoxid 119 mit Rhodium-Komplex

Die Isomerisierung von Basketenoxid 119 mit $[\text{Rh}(\text{NOR})\text{Cl}]_2$ 136 in CDCl_3/TMS verläuft sehr langsam, nach 22 d bei 55 - 60°C haben sich nur ca. 5 - 10% umgesetzt.

Rascher verläuft unter gleichen Bedingungen die Reaktion mit $\text{Rh}(\text{P}\phi_3)_3\text{Cl}$ 137 (5 Mol-%), nach 16 d ist kein Edukt 119 mehr nachweisbar. Im ^1H -NMR-Spektrum sind neben den Signalen des Hauptproduktes ($1\alpha, 2\beta, 5\beta, 6\alpha, 7\beta, 9\beta$)-8-Oxatetracyclo-[4.3.2.0^{2,5}.0^{7,9}]undeca-3,10-dien 138 noch andere Signale bei ($\delta = 1.9 - 2.1, 3.4 - 4.0, 5.8 - 6.3$) zu erkennen. Ein Olefinsignal bei $\delta = 6.18$ könnte den 10-, 11-Protonen des ($1\alpha, 2\beta, 5\beta, 6\alpha, 7\alpha, 9\alpha$)-Isomeren zuzuordnen sein (Verhältnis zum Hauptprodukt ca. 1:5); die Verbindung wurde jedoch bislang noch nicht isoliert.

138 wird durch PSC (Kieselgel, Methylenchlorid) bei $R_F = 0.37 - 0.69$ isoliert und durch Kurzwegdestillation bei 60°C/10⁻¹ Torr gereinigt, Ausbeute 70 - 80% farbloses Öl.

($1\alpha, 2\beta, 5\beta, 6\alpha, 7\beta, 9\beta$)-8-Oxatetracyclo[4.3.2.0^{2,5}.0^{7,9}]undeca-3,10-dien (138)

IR (NaCl, Film): 3120 3050 (C-H-Olefin, -Oxiran), 3010 2985 2950 2910 (C-H-Aliph), 1404, 1381, 1322, 1312, 1293, 1250, 1226, 1012, 986, 906, 803, 762, 712 cm⁻¹.

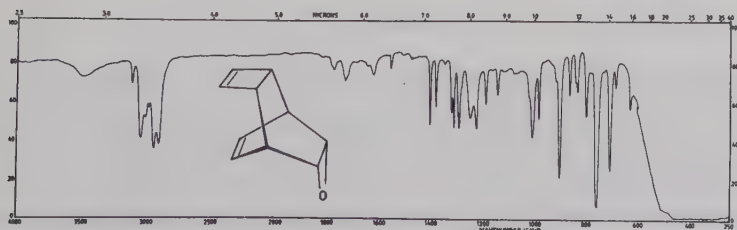


Abb. 161: IR-Spektrum von 138

^1H -NMR : siehe Abb. 69, Seite 148

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 62.83 MHz): δ = 37.2 (C-1,-6), 43.0 (C-2,-5),
48.9 (C-7,-9), 124.2 (C-10,-11), 137.7 (C-3,-4).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}$ (146.2) Ber.: C 82.16 H 6.89
Gef.: C 82.12 H 6.91

Umsetzung von N-Tosyl-basketenimin 124 mit Rhodium-Komplex 136

532 mg N-Tosyl-basketenimin 124 (1.78 mmol) werden zusammen mit 24 mg $[\text{Rh}(\text{NOR})\text{Cl}]_2$ ($5.21 \cdot 10^{-2}$ mmol, Verhältnis 34:1) in 3 ml CDCl_3/TMS auf 55 - 60°C erhitzt. Die Umwandlung, die nach ca. 20 d beendet ist, wird ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt. Ein weißer Niederschlag, der sich gebildet hat, wird abfiltriert, die Lösung i.Vak. eingengt und durch PSC (Kieselgel, Methylenchlorid) aufgetrennt. Es werden isoliert

- 1) R_F = 0.20 - 0.48 362.5 mg (1.21 mmol, 68.1%)
8-(p-Tolylsulfonyl)-(1 α ,2 β ,5 β ,6 α ,7 β ,9 β)-8-azatetracyclo-
[4.3.2.0 ^{2,5} ,0 ^{7,9}]undeca-3,10-dien 140.
- 2) R_F = 0.50 - 0.54 97.5 mg ($3.26 \cdot 10^{-1}$ mmol, 18.3%),
(1 α ,2 β ,5 β ,6 α ,7 α ,9 α)-Isomer 141.
- 3) R_F = 0.58 - 0.65 13.5 mg ($4.51 \cdot 10^{-2}$ mmol, 2.5%),
9-(p-Tolylsulfonyl)-(1 α ,2 β ,5 β ,6 α)-9-azatricyclo-
[4.3.2.0 ^{2,5}]undeca-3,7,10-trien 142.

Die Gesamtausbeute an Isomerisierungsprodukten beträgt nur 473.5 mg (1.58 mmol, 89.0%), da das Trien 142 sich in Lösung unter Abscheidung des nicht näher identifizierten, weißen Feststoffes zersetzt.

8-(p-Tolylsulfonyl)-(1 α ,2 β ,5 β ,6 α ,7 β ,9 β)-8-azatetracyclo-
[4.3.2.0 ^{2,5} ,0 ^{7,9}]undeca-3,10-dien (140)

Schmp. (MeOH): 171.5 - 172°C.-

IR (KBr): 3110 3060 3045 3035 (C-H-Olefin,-Aromat),
2965 2950 2930 2860 (C-H-Aliphat), 1598 (Aromat),
1386, 1322, 1292, 1171, 937, 773, 670, 572, 553 cm^{-1} .-

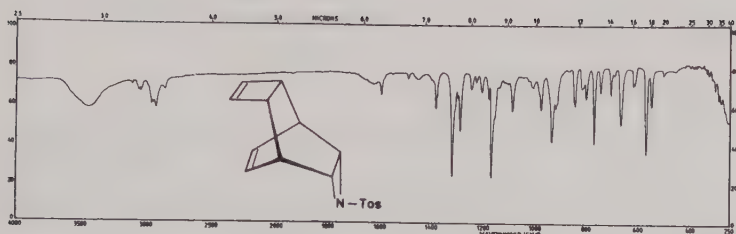


Abb. 162: IR-Spektrum von 140

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): siehe Abb. 71, Seite 150

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 250.1 MHz): $\delta = 1.81$ (s, CH_3), 2.31 (m, 2-,5-H), 2.49 (m, 1-,6-H), 3.02 (m, 7-,9-H), 5.37 (m, 10-, 11-H), 5.51 (br. s, 3-,4-H), 6.74 (m, m-Aromaten), 7.94 (m, o-Aromaten).-

$$|\text{J}_{1,10} + \text{J}_{1,11}| = |\text{J}_{6,10} + \text{J}_{6,11}| = 8.5,$$

$$|\text{J}_{1,6} + \text{J}_{10,11}| = 8.0, \quad |\text{J}_{1,9} + \text{J}_{6,9}| = |\text{J}_{1,7} + \text{J}_{6,7}| = 4.5, \quad |\text{J}_{1,6} + \text{J}_{7,9}| = 7.5 \text{ Hz.}-$$

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 62.83 MHz): $\delta = 21.6$ (CH_3), 35.8 (C-1,-6), 37.8 (C-7,-9), 43.1 (C-2,-5), 124.5 (C-10,-11), 127.7 (o-Aromaten), 129.7 (m-Aromaten), 136.2 (s-Aromat), 137.7 (C-3,-4), 144.1 (p-Aromat).-

$$^1\text{J}_{\text{C-1,H}} = ^1\text{J}_{\text{C-6,H}} \approx 140, \quad ^1\text{J}_{\text{C-2,H}} = ^1\text{J}_{\text{C-5,H}} \approx 142,$$

$$^1\text{J}_{\text{C-3,H}} = ^1\text{J}_{\text{C-4,H}} \approx 169, \quad ^1\text{J}_{\text{C-7,H}} = ^1\text{J}_{\text{C-9,H}} \approx 179,$$

$$^1\text{J}_{\text{C-10,H}} = ^1\text{J}_{\text{C-11,H}} \approx 165 \text{ Hz.}-$$

MS (70 eV, 110°C): $m/e = 299$ (2.8%, M^+), 155 (7.9, Tos^+), 145 (6.5), 144 (48.4, M^+-Tos), 143 (9.8), 118 (13.0), 117 (100.0, $\text{M}^+-\text{Tos}, -\text{HCN}$), 116 (10.2), 115 (27.9), 92 (6.0), 91 (29.6, C_7H_7^+), 65 (14.0, C_5H_5^+), 39 (10.0, C_3H_3^+).

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}$ (299.4)

Ber.: C 68.20 H 5.72 N 4.68 S 10.71

Gef.: C 67.96 H 5.75 N 4.55 S 10.71

8-(p-Tolylsulfonyl)-(1 α ,2 β ,5 β ,6 α ,7 α ,9 α)-8-azatetracyclo-
[4.3.2.0^{2,5}.0^{7,9}]undeca-3,10-dien (141)

Schmp. (MeOH): 104 - 105°C.-

IR (KBr): 3055 (C-H-Olefin, -Aromat), 2960 2945 2860 (C-H-Aliphat), 1600 (Aromat), 1375, 1328, 1319, 1196, 1163, 1093, 961, 952, 869, 752, 662, 580, 553 cm⁻¹.-

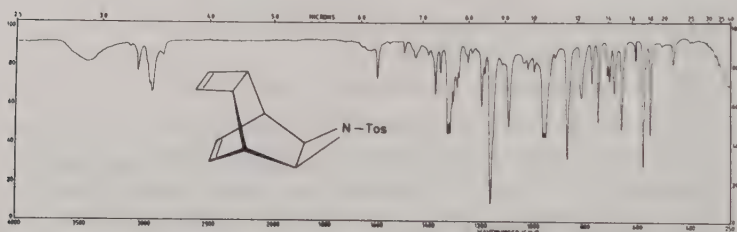


Abb. 163: IR-Spektrum von 141

¹H-NMR : siehe Abb. 72, Seite 151

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.83 MHz): δ = 21.6 (CH₃), 35.1 (C-1,-6), 43.2 (C-2,-5), 46.9 (C-7,-9), 127.8 (o-Aromaten), 129.8 (m-Aromaten), 132.0 (C-10,-11), 136.2 (C-3,-4), 144.2 (p-Aromat).-

Signal für s-Aromat wegen zu geringer Intensität nicht erkennbar.

$$\begin{aligned} {}^1J_{C-1,H} &= {}^1J_{C-6,H} \approx 138, & {}^1J_{C-2,H} &= {}^1J_{C-5,H} \approx 148, \\ {}^1J_{C-7,H} &= {}^1J_{C-9,H} \approx 178, & {}^1J_{C-10,H} &= {}^1J_{C-11,H} \approx 168, \\ {}^1J_{C-3,H} &= {}^1J_{C-4,H} \approx 168 \text{ Hz.} \end{aligned}$$

MS (70 eV, 75°C): m/e = 299 (2.3%, M⁺), 155 (5.6, Tos⁺), 144 (39.8, M⁺-Tos), 143 (7.1), 118 (11.4), 117 (100.0, M⁺-Tos,-HCN), 116 (10.1), 115 (32.3), 91 (39.7, C₇H₇⁺), 65 (20.9, C₅H₅⁺), 63 (5.2), 51 (6.0, C₄H₃⁺), 39 (17.0, C₃H₃⁺).

C₁₇H₁₇NO₂S (299.4)

Ber.:	C	68.20	H	5.72	N	4.68	S	10.71
Gef.:	C	67.81	H	5.49	N	4.71	S	10.76

DL-9-(p-Tolylsulfonyl)-(1 α ,2 β ,5 β ,6 α)-9-azatricyclo[4.3.2.0^{2,5}]-
undeca-3,7,10-trien (142)

Die Verbindung konnte nur ¹H-NMR-spektroskopisch charakterisiert werden, da beim Stehen der CDCl₃-Lösung Zersetzung eingetreten war.

¹H-NMR : siehe Abb. 73, Seite 152

Umsetzung von Homobasketen 128 mit Rhodium-Komplex 136

Homobasketen 128 und [Rh(NOR)Cl]₂ 136 (< 1 Mol-%) werden in CDCl₃/TMS gelöst und 15 h auf 55°C erhitzt. ¹H-NMR-spektroskopisch sowie gaschromatographisch läßt sich kein Edukt mehr nachweisen, in quantitativer Ausbeute entstehen die stereoisomeren Tetracyclo[4.3.2.0^{2,5}.0^{7,9}]undeca-3,10-diene 143 und 144 im Verhältnis von ca. (50-55) : (50-45)% als farblose Öle.

Die präparative Trennung erfolgt gaschromatographisch (4m, 10% Carbowax, 140°C). Der leichter flüchtigen Komponente wird aufgrund von NMR-Daten die (1 α ,2 β ,5 β ,6 α ,7 β ,9 β)-Konfiguration zugewiesen.

Mit Rh(PØ₃)₃Cl 137 findet selbst nach 15 d bei 55°C in CDCl₃-Lösung keine ¹H-NMR-spektroskopisch (60 MHz) nachweisbare Umwandlung statt.

(1 α ,2 β ,5 β ,6 α ,7 β ,9 β)-Tetracyclo[4.3.2.0^{2,5}.0^{7,9}]undeca-3,10-
dien (143)

IR (KBr): 3110 3040 3010 (C-H-Olefin,-Cyclopropan),
2935 2910 (C-H), 1730 (C=C ?), 1311, 1293,
1043, 958, 911, 842, 800, 752, 713 cm⁻¹.-

¹H-NMR : siehe Abb. 74, Seite 154

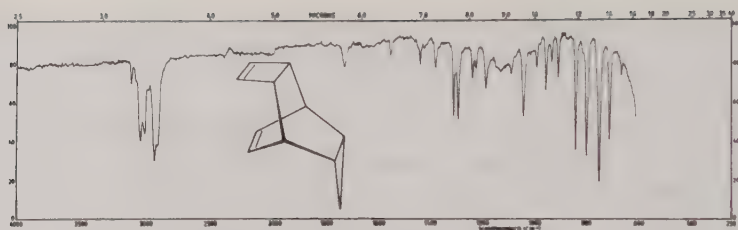


Abb. 164: IR-Spektrum von 143

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 62.83 MHz): δ = 4.4 (C-8), 9.9 (C-7,-9), 35.7 (C-1,-6), 47.1 (C-2,-5), 125.0 (C-10,-11), 138.7 (C-3,-4).-

MS (70 eV, 20°C): m/e = 144 (5.2%, M^+), 143 (22.2, M^+-1), 130 (10.5), 129 (100.0, $\text{C}_{10}\text{H}_9^+$), 128 (82.4), 127 (21.6), 117 (15.4), 116 (32.0), 115 (43.1, C_9H_7^+), 103 (11.8, C_8H_7^+), 91 (44.4, C_7H_7^+), 79 (55.6, C_6H_7^+), 78 (22.0), 77 (28.1, C_6H_5^+), 66 (52.3, C_5H_6^+), 65 (26.1), 63 (16.3), 52 (31.6, C_4H_4^+), 51 (31.3, C_4H_3^+), 50 (14.8), 39 (56.2, C_3H_3^+).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}$ (144.2) Ber.: C 91.61 H 8.39

(1 α ,2 β ,5 β ,6 α ,7 α ,9 α)-Tetracyclo[4.3.2.0^{2,5}.0^{7,9}]undeca-3,10-dien (144)

IR (NaCl, Film): 3120 3085 3040 3010 (C-H-Olefin,-Cyclopropan), 2930 (C-H), 1733 (C=C ?), 1452, 1356, 1321, 1297, 1100, 979, 851, 818, 808, 745, 698 cm^{-1} .-

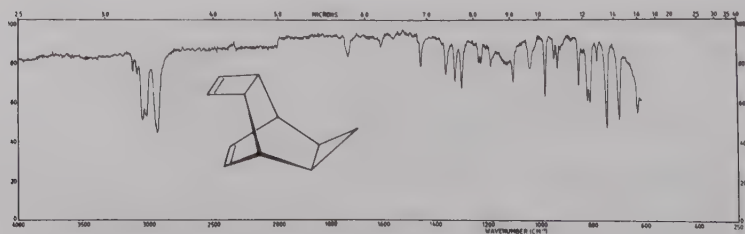


Abb. 165: IR-Spektrum von 144

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 75, Seite 155

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 62.83 MHz): δ = 11.8 (C-8), 20.2 (C-7,-9),
33.3 (C-1,-6), 43.9 (C-2,-5), 133.9 (C-10,-11),
136.2 (C-3,-4).-

MS (70 eV, 20°C): m/e = 144 (2.8%, M^+), 143 (12.6, M^+-1),
129 (53.3, $\text{C}_{10}\text{H}_9^+$), 128 (64.7), 127 (17.8), 117
(13.9), 116 (13.2), 115 (38.2, C_9H_7^+), 103 (13.4,
 C_8H_7^+), 91 (35.5, C_7H_7^+), 79 (100.0, C_6H_7^+), 78
(20.5), 77 (30.9, C_6H_5^+), 66 (76.6, C_5H_6^+), 65
(24.9), 63 (15.8), 52 (21.7), 51 (28.3, C_4H_3^+),
50 (13.4), 39 (54.2, C_3H_3^+).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}$ (144.2) Ber.: C 91.61 H 8.39

DL-5-Chlor-pentacyclo[5.4.0.0^{2,10}.0^{3,9}.0^{8,11}]undec-5-en-
4-ol (145)

880 mg Dichlorhomobasketen 127 (4.13 mmol) werden unter Argon 60 min bei 180°C thermolysiert; das Isomerisierungsprodukt 132 wird destilliert und 24 h bei 60°C in einer Mischung aus 5% NaOH/THF unter Rückfluß erhitzt. Die grüne, zuweilen auch braune oder bläuliche Lösung wird i.Vak. eingeeengt, bis aus der verbleibenden wässrigen Phase der Alkohol ausölt.

Nach dreimaliger Extraktion mit Ether und Trocknen mit MgSO_4 wird das Solvens i.Vak. entfernt, in Methylenchlorid aufgenommen und über eine kleine Kieselgelsäule filtriert. Da der Alkohol einen $R_F < 0.5$ besitzt, können so Verunreinigungen (z.B. eine blaue, nicht näher identifizierte Zone) mit $R_F > 0.5$ abgetrennt werden. Das Produkt wird mit Aceton von der Säule gewaschen, das braun-gelbe Eluat i.Vak. eingeeengt, in Acetonitril mit Aktivkohle gereinigt und der nahezu farblose Rückstand hieraus umkristallisiert, Ausbeute: 697 mg 145 (3.58 mmol, 86.7%).

In der Regel werden reproduzierbare Ausbeuten von 60 - 70% erhalten.

Wird das Thermolyseprodukt von Dichlorhomobasketen auf Kieselgelplatten (nicht aktiviert, Methylenchlorid) chromatographiert, so läßt sich ebenfalls in ca. 60% Ausbeute der Alkohol 145 gewinnen, da offensichtlich die Hydrolyse durch das Kieselgel katalysiert wird.

Schmp. (CH_3CN): $96^\circ\text{C}.$ -

IR (KBr): 3365 3290 (br. OH), 3000 2980 2965 2920 2900 (C-H), 1655 (C=C), 1435, 1283, 1060, 1035, 1020, 1000, 979, 957, 940, 876, 868, 678, 628 cm^{-1} .-

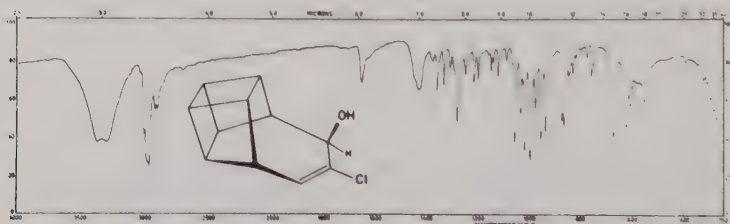


Abb. 166: IR-Spektrum von 145

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 76, Seite 158

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 90.52 MHz): δ = 38.3 (C-7 ?), 40.1, 41.6, 41.9, 42.2, 43.9, 45.0, 47.9 (C-1,-2,-3,-8,-9, -10,-11), 74.6 (C-4), 130.8 (C-6), 138.7 (C-5).-

MS (70 eV, 30°C): m/e = 194 (1.4%, M^+), 165 (7.0, $\text{M}^+ - \text{CO}, -\text{H}$), 159 (17.7, $\text{M}^+ - \text{Cl}$), 157 (11.5, $\text{M}^+ - \text{HCl}, -\text{H}$), 144 (12.6, $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{Cl}$), 142 (10.9, $\text{M}^+ - \text{Cl}, -\text{OH}$), 141 (56.2, $\text{M}^+ - \text{Cl}, -\text{H}_2\text{O}$), 131 (44.6), 130 (20.8), 129 (96.2, $\text{M}^+ - \text{HCl}, -\text{CO}, -\text{H}$), 128 (79.2), 127 (42.3), 126 (11.6), 125 (44.6), 117 (16.9), 116 (33.8), 115 (73.8, C_9H_7^+), 104 (30.8), 103 (43.8), 102 (16.?), 95 (14.6), 94 (15.0), 93 (11.1), 92 (26.2), 91 (100.0, C_7H_7^+), 89 (16.2), 82 (10.1), 81 (24.6), 79 (18.5), 78 (38.5), 77 (59.2, C_6H_5^+), 75 (12.9), 66 (20.0), 65 (36.9, C_5H_5^+), 64 (12.1), 55 (15.4), 53 (26.2), 52 (39.2), 51 (63.1, C_4H_3^+), 50 (22.3), 39 (50.8, C_3H_3^+).

$C_{11}H_{11}ClO$ (194.7) Ber.: C 67.87 H 5.70 Cl 18.21
Gef.: C 68.08 H 5.62 Cl 18.04

DL-5-Chlor-pentacyclo[5.4.0.0^{2,10}.0^{3,9}.0^{8,11}]undec-5-en-4-ol-acetat (149)

389 mg Alkohol 145 (2.00 mmol) werden in ca. 3 - 5 ml wasser-freiem Methylenchlorid gelöst, mit ca. 400 mg Triethylamin (ca. 3.95 mmol), ca. 400 mg Acetanhydrid (ca. 3.92 mmol) und einer Spatelspitze TEBA versetzt (Erwärmung !). Nach 2 h bei 20°C wird i.Vak. eingengt, über eine kurze Kieselgelsäule ($\varnothing = 1.5$ cm, $h = 10$ cm) mit Chloroform/Aceton = 5:1 filtriert, nach Konzentrieren i.Vak. in Methanol aufgenommen und mit Aktivkohle gereinigt. Da das Produkt aus vielerlei Lösungs-mitteln (Ether, Ethanol, Ether/Pentan...) nicht kristalli-siert, wird es durch Kurzwegdestillation (80°C/10⁻³ Torr) gereinigt, Ausbeute ca. 400 - 420 mg (1.69 - 1.77 mmol, 84.5 - 88.7%) farbloses Öl.

IR (NaCl, Film): 2975 2910 (C-H), 1735 (C=O), 1660 (C=C),
1369, 1283, 1256, 1225, 1039, 1014, 973, 953,
913, 859, 680 cm⁻¹.-

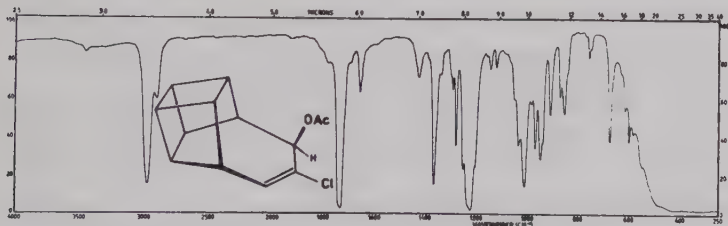


Abb. 167: IR-Spektrum von 149

¹H-NMR : siehe Abb. 77, Seite 158

¹³C-NMR (CDCl₃, 90.52 MHz): $\delta = 21.0$ (CH₃), 38.2, 40.1,
41.7, 41.8, 41.9, 42.2, 45.5, 47.4 (C-1,-2,-3,-7,
-8,-9,-10,-11), 76.0 (C-4), 133.7 (C-6), 134.6
(C-5), 169.9 (C=O).-

MS (70 eV, 20°C): m/e = 201 (0.1%, M⁺-Cl), 196, 194 (0.7, 2.7, M⁺-CH₂CO), 178, 176 (1.6, 4.6, M⁺-CH₃COOH), 159 (10.6, M⁺-CH₂CO, -Cl), 141 (25.3, M⁺-CH₃COOH, -Cl), 129 (26.7), 128 (12.5), 115 (13.5), 91 (10.2, C₇H₇⁺), 65 (7.9, C₅H₅⁺), 51 (9.8, C₄H₃⁺), 43 (100.0, CH₃CO⁺), 39 (12.5, C₃H₃⁺).

C ₁₃ H ₁₃ ClO ₂	(236.7)	Ber.:	C	65.97	H	5.54	Cl	14.98
		Gef.:	C	65.95	H	5.53	Cl	14.92

DL-9-Chlor-(1α,2β,5β,6α)-tricyclo[4.3.2.0^{2,5}]undeca-3,8,10-trien-7-on (147)

Dichlorid 132 wird wie beschrieben zu 145 hydrolysiert. Nach Auskristallisieren von 145 wird die Mutterlauge in Ether/Pentan = 4:1 aufgenommen und mit aktiviertem Braunstein 5 h bei 20°C gerührt^{*)}. Es wird abfiltriert, mit Aceton gut nachgewaschen und chrom. aufgearbeitet:

- 1) R_F = 0.25 - 0.40 Keton 150 durch Reste an 145 in der Mutterlauge. Zuweilen ist 150 noch mit 148 verunreinigt; beide Komponenten können durch PSC (Kieselgel, CH₂Cl₂) getrennt werden. Die spektroskopischen Daten von 148 sind identisch mit den in Lit.³⁰³⁾ publ. Werten.
- 2) R_F = 0.43 - 0.54 Keton 147 in wechselnden Mengen, je nach Reinheitsgrad der oxidierten Mutterlauge.

^{*)} Reste an Acetonitril sollten vorher i. Vak. entfernt werden, da es unter den Reaktionsbedingungen in Acetamid umgewandelt wird.

Schmp. (PÄ 60/70 : Et₂O = 3:1): ~ 84°C.-

¹H-NMR (CDCl₃, 360 MHz): δ = 3.20 (m, 2-H oder 5-H), 3.36 - 3.46 (br. m, 1-, 6-H und 5-H oder 2-H), 5.93 (s, 8-H), 5.93 (br. t, 10-H oder 11-H), 6.03, 6.08 (br. d, 3-, 4-H), 6.32 (br. t, 11-H oder 10-H).-

J_{3,4} = 2.5, J_{2,3} ≈ J_{4,5} < 0.5 Hz.-

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 62.83 MHz): δ = 43.0, 47.9 (C-2, -5), 50.4
55.6 (C-1, -6), 125.7, 127.5, 131.5 (C-8, -10, -11),
137.0, 138.2 (C-3, -4), 159.7 (C-9), 195.1 (C-7).-

MS (70 eV, 20°C): m/e = 194, 192 (9.0, 27.0%, M^+), 193, 191
(8.1, 15.6, $\text{M}^+ - \text{H}$), 167, 165 (8.6, 25.5, $\text{M}^+ + 1, -\text{CO}$),
166 (7.4), 164 (10.0), 157 (72.3, $\text{M}^+ - \text{Cl}$), 129
(87.9, $\text{M}^+ - \text{Cl}, -\text{CO}$), 128 (100.0, $\text{M}^+ - \text{HCl}, -\text{CO}$), 127
(42.3), 103 (14.5), 102 (12.8), 78 (77.3, C_6H_6^+),
77 (21.0, C_6H_5^+), 64 (12.4), 63 (15.9), 52 (16.0),
51 (39.0, C_4H_3^+), 50 (15.6), 39 (13.5, C_3H_3^+).

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{ClO}$ (192.6) Ber.: C 68.58 H 4.71 Cl 18.40

5-Chlor-pentacyclo[5.4.0.0^{2,10}.0^{3,9}.0^{8,11}]undec-5-en-4-on (150)

389 mg Alkohol 145 (2.00 mmol) werden in 28 ml Pentan und
7 ml Ether gelöst. Nach Zugabe von 3.37 g aktiviertem Braun-
stein (38.8 mmol) wird 6 h gut gerührt. Das MnO_2 wird abzen-
trifugiert, dreimal mit Aceton ausgewaschen und die vereinigen-
ten org. Lösungen vorsichtig in der Kälte i.Vak. eingeengt,
Kristallisation aus Ether/Petrolether bei -20°C, Ausbeute
384 mg Keton 150 (1.99 mmol, 99.6%).

Schmp. (PÄ 60/70:Et₂O = 5:1): 40 - 41°C (abgeschm. Kapillare).-

IR (KBr): 3005 2970 2905 (C-H), 1658 (C=O), 1613 (C=C),
1369, 1279, 1218, 1033, 1027, 984, 942, 882, 734,
654, 563 cm⁻¹.-

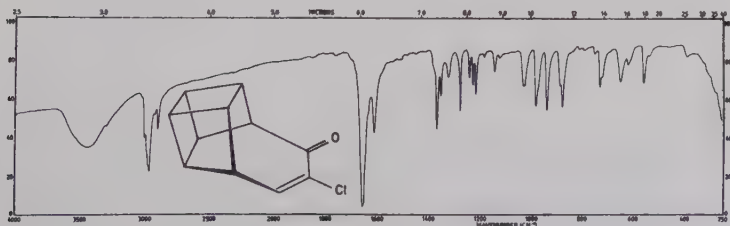


Abb. 168: IR-Spektrum von 150

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 78, Seite 160

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 90.52 MHz): δ = 41.4 (C-10 oder C-11), 41.8 (C-7), 42.1 (C-1, -8 oder C-2, -9), 43.3 (C-11 oder C-10), 45.3 (C-2, -9 oder C-1, -8), 54.8 (C-3), 141.2 (C-5), 147.0 (C-6), 192.1 (C-4).-

MS (70 eV, 20°C): m/e = 194, 192 (0.3, 1.1%, M^+), 193, 191 (2.0, 6.4, M^+-1), 157 (32.7, M^+-Cl), 129 (84.7), 128 (100.0, $\text{C}_{10}\text{H}_8^+$), 127 (41.9), 103 (16.8), 78 (37.1), 77 (17.3), 63 (13.7), 52 (30.7), 51 (38.6, C_4H_3^+), 50 (14.4), 39 (15.3, C_3H_3^+).

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{ClO}$	(192.6)	Ber.:	C	68.58	H	4.71	Cl	18.40
		Gef.:	C	68.44	H	4.63	Cl	18.45

DL-5-Chlor-6-methoxy-pentacyclo[5.4.0.0^{2,10}.0^{3,9}.0^{8,11}]undec-4-en (151)

Nach Thermolyse von 639 mg Dichlorhomobasketen 127 (3.00 mmol) (Argon, 60 min, 180°C) wird das schwarz-braune Rohprodukt in 5 - 10 ml wasserfreiem Methylenchlorid aufgenommen und soviel einer Na-Methylat/Methanol-Lösung (23 mg Natrium (1.00 mmol) in 3 ml wasserfreiem MeOH) hinzugefügt, daß das Gemisch gerade noch homogen ist. Dann wird unter Rühren 15 h rückfließend erhitzt, i.Vak. eingeengt und das Rohprodukt auf Kieselgel mit Methylenchlorid chromatographiert. Nach Anfärben der DC-Platten mit verd. KMnO_4 -Lösung wird die entfärbte Zone bei R_F = 0.23 - 0.57 eluiert. Das braun-gelbe Rohprodukt wird durch Kurzwegdestillation (60 - 80°C, $5 \cdot 10^{-3}$ Torr) gereinigt, Ausbeute 470 - 500 mg (2.25 - 2.40 mmol, 75.1 - 79.9%) farbloses Öl.

IR (NaCl, Film): 2970 2895 2815 (C-H), 1660 (C=C), 1281, 1095 1085 (C-O), 987, 965, 942, 880, 859, 678 cm^{-1} .-

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 79, Seite 161

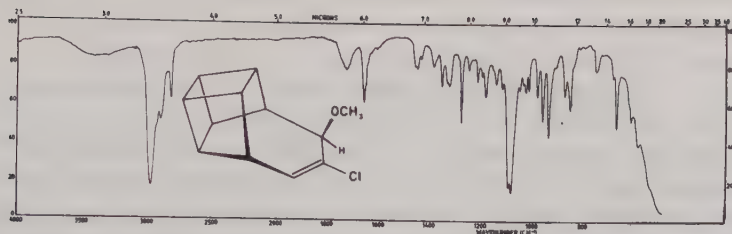


Abb. 169: IR-Spektrum von 151

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 90.52 MHz): δ = 38.4 (C-3), 41.9 (C-7),
40.0 (α 3.11), 41.9, 42.4, 42.8, 45.2, 47.7
(C-1, -2, -8, -9, -10, -11), 57.3 (CH_3), 83.1 (C-6),
132.2 (C-4), 137.2 (C-5).-

MS (70 eV, 20°C): m/e = 210, 208 (0.7, 2.0%, M^+), 195, 193
(2.0, 6.0, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 179, 177 (1.8, 6.7, $\text{M}^+ - \text{OCH}_3$),
173 (30.8, $\text{M}^+ - \text{Cl}$), 158 (20.6, $\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{CH}_3$), 157
(14.3, $\text{M}^+ - \text{HCl} - \text{CH}_3$), 143 (14.9), 142 (28.0, $\text{M}^+ - \text{Cl}$,
 $- \text{OCH}_3$), 141 (100.0, $\text{M}^+ - \text{HCl} - \text{OCH}_3$), 130 (22.4), 129
(72.0), 128 (70.1), 127 (33.6), 125 (23.4), 117
(11.5), 116 (15.0), 109 (10.5), 108 (14.1), 105
(17.8), 95 (18.7), 91 (24.3, C_7H_7^+), 89 (11.3),
79 (10.4), 78 (18.7), 77 (32.7, C_6H_5^+), 65 (21.5,
 C_5H_5^+), 63 (16.6), 52 (17.0), 51 (28.0), 45 (48.6),
39 (29.9, C_3H_3^+).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{ClO}$	(208.7)	Ber.:	C	69.07	H	6.28	Cl	16.99
		Gef.:	C	68.55	H	6.10	Cl	17.29

5-Chlor-pentacyclo[5.4.0.0^{2,10}.0^{3,9}.0^{8,11}]undec-4-en (152)

Nach der Thermolyse von 395 mg Dichlorhomobasketen 127
(1.85 mmol) (Argon, 180°C, 60 min) wird das Rohprodukt in
wasserfreiem Ether aufgenommen und mit einigen Spatelspitzen
LAH versetzt (Aufschäumen!). Nach 18 - 20 h Rühren bei 20°C
wird der Überschuß an Reduktionsmittel durch vorsichtige Zu-

gabe von wasser-gesättigtem Ether zerstört, bis zur sauren Reaktion 10 proz. Schwefelsäure zugegeben und die org. Phase abgetrennt. Nach dreimaliger Extraktion der wässrigen Lösung mit Ether wird mit $MgSO_4$ getrocknet, i.Vak. eingeeengt, in Pentan aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Das eingeeengte, fast farblose Eluat wird einer Kurzwegdestillation unterworfen ($80^\circ C$, 10^{-2} Torr). Man erhält 270 - 280 mg (1.51 - 1.57 mmol, 81.5 - 84.6%) eines farblosen, intensiv nach 'Schimmelpilzen' riechenden Öls. Nach längeren Reaktionszeiten (ca. 40 h) entstehen zu wenigen Prozent als Folgeprodukte auch das halogenfreie Olefin und vermutlich der gesättigte Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{14}$.

IR (NaCl, Film): 2990 2910 2840 (C-H), 1674 (C=C), 1433, 1367, 1348, 1302, 1265, 1014, 964, 948, 860, 844, 768, 650 cm^{-1} .

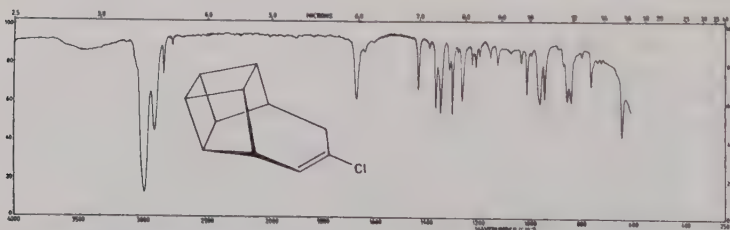


Abb. 170: IR-Spektrum von 152

^1H -NMR : siehe Abb. 80, Seite 161

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 25.15 MHz): δ = 38.2, 39.6 (C-3,-7), 39.8, 41.9 (C-10,-11), 41.6 (C-6), 46.0 (C-1,-8), 49.1 (C-2,-9), 128.5 (C-4), 136.8 (C-5).

MS (70 eV, $20^\circ C$): m/e = 179, 177 (0.7, 2.0%, M^+-1), 143 (55.1, M^+-Cl), 142 (26.1, M^+-HCl), 141 (42.0, $M^+-HCl, -H$), 129 (16.6), 128 (100.0, $C_{10}H_8^+$), 127 (22.3), 125 (15.1), 117 (12.5), 115 (47.8), 113 (27.1), 100 (10.5), 91 (25.1, $C_7H_7^+$), 79 (10.3), 78 (13.8), 77 (39.1, $C_6H_5^+$), 66 (17.1), 65 (16.0, $C_5H_5^+$), 52 (17.4), 51 (12.5, $C_4H_3^+$), 39 (20.1, $C_3H_3^+$).

$C_{11}H_{11}Cl$ (178.7) Ber.: C 73.94 H 6.21 Cl 19.84

Pentacyclo[5.4.0.0^{2,10}.0^{3,9}.0^{8,11}]undec-4-en (153)

777 mg Dichlorhomobasketen 127 (3.65 mmol) werden zu 132 thermolysiert, das Rohprodukt in wasserfreiem Ether aufgenommen und mit LAH reduziert. Nach der Aufarbeitung und Reinigung über Kieselgel wird das rohe 152 in wenigen ml wasserfreiem Ether gelöst und zu einer Lösung aus 200 - 250 mg Natrium (8.7 - 10.9 mmol) in 30 ml fl. Ammoniak getropft. Nach 3 h Rühren bei $-78^{\circ}C$ wird bis zur Entfärbung festes NH_4Cl zugegeben und das NH_3 abgedampft. Der braun-gelbe Rückstand wird in Wasser aufgenommen und dreimal mit Pentan extrahiert. Nach Trocknen über $MgSO_4$ wird an einer 20 cm Vigreux-Kolonnen eingengt, über Kieselgel ($\emptyset = 1.5$ cm, $h = 10$ cm) filtriert und erneut eingengt. Der Rückstand wird bei $60^{\circ}C/15$ Torr durch Kurzwegdestillation gereinigt, Ausbeute 436 mg 153 (3.02 mmol, 82.9% bezogen auf 127) farbloses Öl.

Laut anal. GC (2 m, 1% SE-30, $80^{\circ}C$) sind noch ca. 2 - 3% einer leichter flüchtigen Komponente als Verunreinigung enthalten. Bei diesem Versuch handelt es sich um ein sehr gutes Einzelergebnis, sonst werden reproduzierbar 60 - 70% erhalten.

IR (NaCl, Film): 2960 2880 2820 (C-H), 1423, 1343, 1295, 1029, 1218, 940, 902, 800, 774, 758, 732, 678 cm^{-1} .

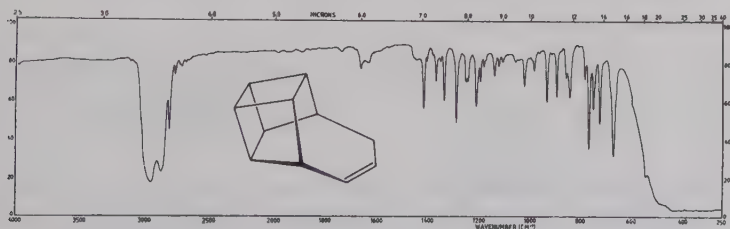


Abb. 171: IR-Spektrum von 153

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 81, Seite 163

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 25.15 MHz): $\delta = 34.1$ (C-6), 39.2, 41.0, 41.5, 42.0 (C-3, -7, -10, -11), 47.3 (C-1, -8), 50.6 (C-2, -9), 130.1 (C-4), 133.9 (C-5).-

MS (70 eV, 100°C): $m/e = 144$ (5.4%, M^+), 143 (32.1, M^+-1), 130 (11.7), 129 (100.0, $\text{C}_{10}\text{H}_9^+$), 128 (68.3), 127 (20.9), 117 (17.9), 116 (16.5), 115 (36.5, C_9H_7^+), 103 (11.9), 91 (49.2, C_7H_7^+), 79 (60.3), 78 (25.7), 77 (32.7, C_6H_5^+), 66 (49.2, C_5H_6^+), 65 (22.9), 63 (13.1), 52 (18.6), 51 (23.1, C_4H_3^+), 41 (10.4), 39 (42.9, C_3H_3^+).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}$ (144.2) Ber.: C 91.61 H 8.39
Gef.: C 91.38 H 8.43

Pentacyclo[5.4.0.0^{2,11}.0^{3,9}.0^{8,10}]undec-4-en (154)

Pentacyclo[5.4.0.0^{2,10}.0^{3,9}.0^{8,11}]undec-4-en 153 wird in CDCl_3 /[D_4]-Methanol/TMS gelöst, mit kat. Mengen an AgBF_4 versetzt und die Umwandlung $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt. Nach ca. 6 h wird über Kieselgel ($\varnothing = 1.5$ cm, $h = 10$ cm) filtriert, an einer 20 cm Virgreux-Kolonnen eingengt und bei $60^\circ\text{C}/15$ Torr der Rückstand durch Kurzwegdestillation gereinigt. Der entstehende wachsartige Feststoff schmilzt beim Erwärmen auf Raumtemperatur, Ausbeute ca. 95%.

IR (NaCl, Film): 3060 3025 2970 2895 2840 (C-H), 1654 (C=C), 1435, 1292, 917, 903, 879, 818, 789, 740, 688 cm^{-1} .-

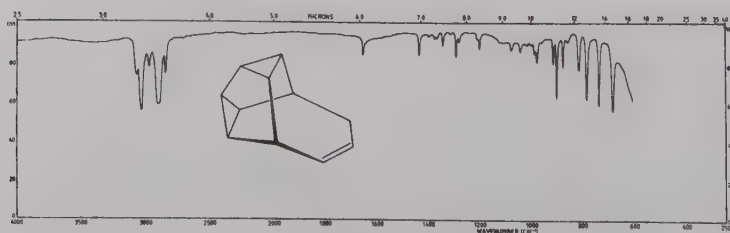


Abb. 172: IR-Spektrum von 154

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 82, Seite 163

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 20.15 MHz): δ = 25.9, 30.3 (C-1, -8 ; -2, -9),
32.8 (C-6), 37.7 (C-10, -11), 38.0, 38.4 (C-3, -7),
129.0 (C-5), 131.8 (C-4).-

MS (70 eV, 80°C): m/e = 144 (39.8%, M^+), 143 (24.1, M^+-1),
130 (12.2), 129 (100.0, $\text{C}_{10}\text{H}_9^+$), 128 (52.6), 127
(15.3), 117 (17.3), 116 (18.8), 115 (28.6, C_9H_7^+),
91 (19.5, C_7H_7^+), 79 (19.5), 78 (12.4), 77 (16.9,
 C_6H_5^+), 66 (36.1, C_5H_6^+), 65 (12.5), 63 (10.2),
51 (15.3, C_4H_3^+), 39 (27.1, C_3H_3^+).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}$ (144.2) Ber.: C 91.61 H 8.39

DL-Pentacyclo[5.4.0.0²,¹⁰.0³,⁹.0⁸,¹¹]undec-5-en-4-ol (155)

1400 mg Alkohol 145 (7.19 mmol) werden in wenigen ml wasser-
freiem Ether gelöst und zu einer Lösung aus ca. 1.00 g Na-
trium (ca. 43.5 mmol) in 50 ml fl. Ammoniak zugetropft. Nach
5 h Rühren bei -78°C wird bis zur Entfärbung festes Ammonium-
chlorid zugefügt, dann das Lösungsmittel abgedampft. Der
weiß-bräunliche Rückstand wird in ca. 15 - 20 ml Wasser auf-
genommen und dreimal mit Ether extrahiert. Nach dem Trocknen
mit MgSO_4 wird das Solvens an einer 20 cm Vigreux-Kolonne
abdestilliert, der Rückstand bei 60°C/0.4 Torr einer Kurz-
wegdestillation unterworfen und in Acetonitril bei -20°C der
Kristallisation überlassen, Ausbeute 915 mg Alkohol 155
(5.71 mmol, 79.4%).

Dünnschichtchromatographisches Verhalten (Kieselgel MN PUV₂₅₄,
Methylenchlorid): R_F = 0.22 - 0.36

Schmp. (CH_3CN) : 38.5 - 39.5°C (wachsartige, zerfließliche
Kristalle).

IR (KBr): ~3300 (br., OH), ~2960 2890 (C-H), 1667 (C=C),
1416, 1397, 1370, 1285, 1218, 1202, 1049, 1028,
1018, 992, 978, 943, 846, 781, 765, 726 cm^{-1} .-

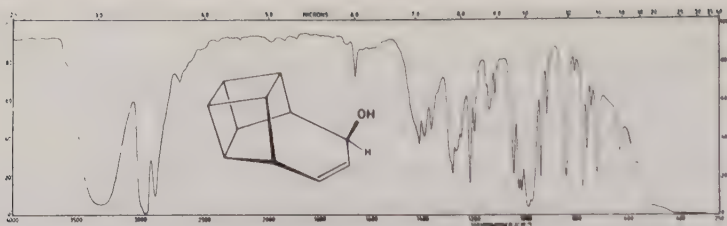


Abb. 173: IR-Spektrum von 155

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 83, Seite 164

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 90.52 MHz): δ = 39.7, 40.6, 41.7, 42.1, 42.3 (C-2, -3, -7, -10, -11), 46.5, 47.0, 48.8 (C-1, -8, -9), 71.3 (C-4), 132.1, 135.4 (C-5, -6).-

MS (70 eV, 20°C): m/e = 159 (6.5%, $\text{M}^+ - 1$), 142 (12.0, $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$), 141 (31.0, $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}, -\text{H}$), 131 (34.1, $\text{M}^+ - \text{CO}, -\text{H}$), 129 (29.8, $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OH}$), 128 (28.2), 127 (14.4), 117 (38.6), 116 (32.2), 115 (51.3, C_9H_7^+), 105 (16.2, C_8H_9^+), 95 (15.2), 92 (39.7), 91 (100.0, C_7H_7^+), 82 (18.8), 81 (16.1), 79 (19.8), 78 (31.0), 77 (41.3), 66 (15.5), 65 (23.0), 63 (14.7), 55 (13.0), 53 (18.1), 52 (16.5), 51 (25.5, C_4H_3^+), 50 (11.2), 41 (9.2), 39 (35.7, C_3H_3^+).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$	(160.2)	Ber.: C	82.46	H	7.55
		Gef.: C	82.22	H	7.55

Pentacyclo[5.4.0.0^{2,10}.0^{3,9}.0^{8,11}]undec-5-en-4-on (156)

Die Oxidation erfolgt wie beim 5-Chlor-Derivat 145 beschrieben: 1.16 g Alkohol 155 (7.25 mmol), 100 ml Pentan, 24 ml Ether, 12.4 g akt. Braunstein (143 mmol), Ausbeute: 1.13 g Keton 156 (7.15 mmol, 98.7%).

Schmp. (PÄ 60/70 : Et_2O = 5:1): 42.5°C.-

IR (KBr): 3035 3010 2965 2935 2910 (C-H), ~1637 1620 (C=O), 1410, 1318, 1300, 1281, 1216, 1023, 952, 823, 577, 541, 392 cm^{-1} .

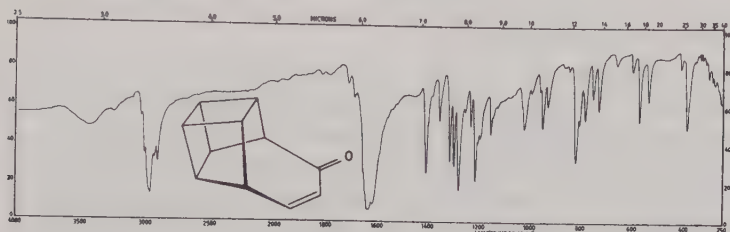


Abb. 174: IR-Spektrum von 156

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 84, Seite 165

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 90.52 MHz): δ = 41.1 (C-7), 42.1 (C-2,-9 oder C-1,-8), 43.3, 43.4 (C-10,-11), 46.5 (C-1,-8 oder C-2,-9), 57.0 (C-3), 138.8 (C-5), 150.7 (C-6).-

Signal für C-4 wegen zu geringer Intensität nicht erkennbar.

MS (70 eV, 20°C): m/e = 158 (5.5%, M^+), 157 (20.2, M^+-1), 131 (19.2), 130 (19.4, M^+-CO), 129 (100.0, $\text{M}^+-\text{CO}, -\text{H}$), 128 (58.8), 127 (25.8), 116 (11.0), 115 (65.0, C_9H_7^+), 104 (14.3), 103 (26.5), 91 (12.2, C_7H_7^+), 78 (52.9), 77 (22.4), 65 (13.5, C_5H_5^+), 63 (13.8), 52 (28.8), 50 (15.1), 39 (22.8, C_3H_3^+).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}$	(158.2)	Ber.:	C	83.52	H	6.37
		Gef.:	C	83.34	H	6.26

DL-4-Methyl-pentacyclo[5.4.0.0^{2,10}.0^{3,9}.0^{8,11}]undec-5-en-4-ol (157)

Aus 60 mg Magnesium (2.47 mmol), in ca. 0.5 ml wasserfreiem Ether aufgeschlämmt, und 350 - 360 mg Methyljodid (2.47 - 2.54 mmol), gelöst in ca. 0.5 - 1.0 ml wasserfreiem Ether,

wird eine Grignard-Lösung hergestellt. Dann werden 320 mg Keton 156 (2.02 mmol), die in ca. 2 ml wasserfreiem Ether gelöst sind, zugetropft. Nach beendeter Zugabe liegt eine weiße, zuweilen auch gelbliche, Suspension vor, die noch 2.5 h unter Rückfluß gerührt wird.

Mit einigen Stückchen Eis wird hydrolysiert, 5 ml 10 proz. NH_4Cl -Lösung ^{*)} zugegeben und dreimal ausgeäthert. Nach dem Trocknen mit MgSO_4 wird das Lösungsmittel an einer 20 cm Vigreux-Kolonne abdestilliert, der Rückstand bei $80^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr sublimiert, Ausbeute 308 mg Methylcarbinol 157 (1.77 mmol, 87.4%).

^{*)} Die Aufarbeitung muß rasch unter sehr schonenden Bedingungen erfolgen, da der Alkohol 157 leicht zu dem flüchtigen $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$ -Kohlenwasserstoff 158 dehydratisiert. Sollte bereits vor der Sublimation ein Gemisch vorliegen (bei einigen Versuchen wurden nur Ausbeuten von 40 - 50% an Methylcarbinol 157 erzielt), so kann 158 ($R_f = 0.9 - 1.0$) durch Chromatographie an einer kleinen Kieselgelsäule ($\varnothing = 1.5$ cm, $h = 20$ cm) mit Pentan von 157 ($R_f = 0.3$) abgetrennt werden. Mögliche Spuren an Dien, die sich auch bei der Sublimation bilden können, lassen sich beseitigen, indem das Sublimat aus Ether/Pentan umkristallisiert wird.

Schmp. (Et_2O /Pentan = 1:3): $74 - 75^\circ\text{C}.$ -

IR (KBr): 3330 (br., OH), 3000 2960 2900 (C-H), 1667 (C=C), 1447, 1412, 1334, 1288, 1222, 1206, 1110, 1092, 1040, 1023, 908, 786, 743, 724, ~653, 547 $\text{cm}^{-1}.$ -

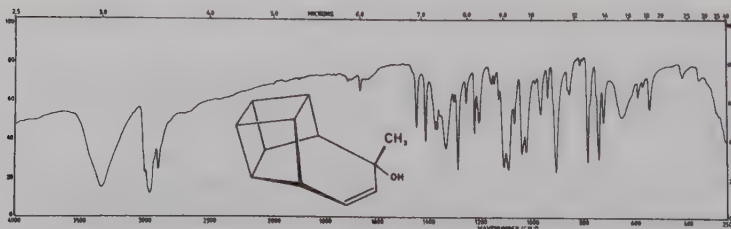


Abb. 175: IR-Spektrum von 157

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 85, Seite 166

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 90.52 MHz): δ = 28.6 (CH_3), 39.8, 40.2, 40.4, 41.7, 42.1, 46.4, 46.6 (C-1, -2, -7, -8, -9, -10, -11), 51.8 (C-3), 73.9 (C-4), 129.4 (C-6), 139.7 (C-5).-

MS (70 eV, 20°C): m/e = 173 (1.7%, M^+-1), 159 (5.8, M^+-CH_3), 155 (4.5, M^+-OH), 141 (10.8, $\text{M}^+-\text{CH}_3, -\text{H}_2\text{O}$), 131 (49.0, $\text{M}^+-\text{CH}_3, -\text{CO}$), 129 (18.8), 128 (14.6), 117 (15.5), 116 (28.2), 115 (28.7), 105 (21.2), 104 (29.9), 103 (16.4), 95 (17.5), 92 (18.3), 91 (83.5, C_7H_7^+), 81 (11.3), 79 (11.3), 78 (15.4), 77 (22.6, C_6H_5^+), 71 (17.2), 65 (16.2), 53 (18.7), 52 (12.8), 51 (22.4, C_4H_3^+), 50 (9.3), 43 (100.0, C_3H_7^+), 41 (10.6), 39 (31.7, C_3H_3^+).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$	(174.2)	Ber.:	C	82.72	H	8.10
		Gef.:	C	82.92	H	8.35

6-Methylen-pentacyclo[5.4.0.0²,¹⁰.0³,⁹.0⁸,¹¹]undec-4-en (158)

Das Dien 158 entsteht mitunter in beträchtlichen Mengen schon bei der Synthese des Methylcarbinols 157. Die säulenchromatographische Abtrennung ist bereits dort beschrieben.

Auch beim Stehen des Alkohols 157 in CDCl_3 -Lösung (20°C , ca. 10 - 20 d) findet, vermutlich unter dem Einfluß von Säurespuren, nahezu quantitative Dehydratisierung statt.

Für präparative Ansätze empfiehlt es sich, eine ätherische Lösung von 157 intensiv mit 10 proz. Salzsäure zu schütteln, anschließend die wässrige Phase mit Pentan nachzuextrahieren. Die vereinigten org. Lösungen werden sodann mit 5 proz.

NaHCO_3 - und ges. NaCl -Lösung neutral gewaschen und getrocknet.

Nach Abdestillieren von Ether und Pentan an einer 20 cm Vigreux-Kolonne wird der intensiv riechende Rückstand bei $60^\circ\text{C}/0.5$ Torr durch Kurzwegdestillation noch gereinigt, Ausbeute 90% farbloses Öl.

IR (NaCl, Film): 3080 (C-H-Olefin), 3015 2990 2970
2955 2905 2890 (C-H-Aliphatic), 1640 1587 (C=C),
1442, 1315, 1283, 1218, 1148, 942, 878, 848,
788 cm^{-1} .

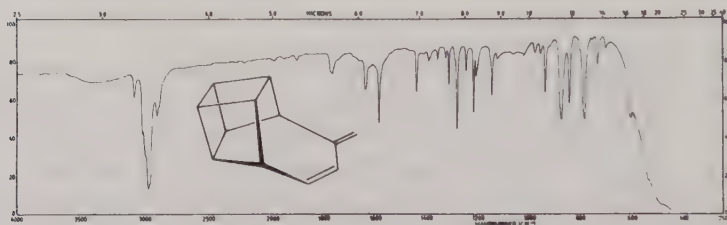


Abb. 176: IR-Spektrum von 158

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 86, Seite 167

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 90.52 MHz): δ = 39.8 (C-3), 41.88, 41.94
(C-10, -11), 47.3, 49.8 (C-1, -2, -8, -9), 50.5
(C-7), 112.7 (C-12), 132.8 (C-4), 137.6 (C-5),
149.4 (C-6).

MS (70 eV, 140°C): m/e = 156 (31.8, M^+), 155 (53.4, M^+-1),
154 (11.4), 153 (19.6), 152 (10.2), 141 (59.9,
 M^+-CH_2 , -H), 129 (28.1), 128 (38.7, $\text{C}_{10}\text{H}_8^+$), 127
(15.5), 115 (57.5, C_9H_7^+), 104 (13.9), 102 (10.2),
91 (100.0, C_7H_7^+), 78 (20.4, C_6H_6^+), 77 (14.7),
65 (10.2, C_5H_5^+), 51 (14.3, C_4H_3^+), 39 (12.2, C_3H_3^+).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}$ (156.2) Ber.: C 92.26 H 7.74
Gef.: C 92.00 H 7.58

Gasphasenpyrolyse von DL-5,6-Dichlor-pentacyclo[5.4.0.0^{2,10}.
0^{3,9}.0^{8,11}]undec-4-en (132)

Mehrere 100 - 150 mg Proben Dichlorhomobasketen 127 werden
60 min bei 180°C unter Argon in NMR-Röhrchen thermolysiert;
diese werden dann in den Probenteil einer Pyrolyseapparatur
gelegt und im ölpumpenvakuum (10^{-1} - 10^{-2} Torr) auf ca. 80°C

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 90.52 MHz): δ = 36.9 (C-6), 41.3, 43.8 (C-1, -2), 49.9 (C-5), 64.2 (C-9), 125.3 (C-7), 132.3 (C-8), 135.3, 136.6 (C-10, -11), 138.2, 138.9 (C-3, -4). -

MS (70 eV, 100°C): m/e = 216, 214, 212 (1.9, 11.6, 17.8, M^+), 179, 177 (20.6, 8.0, $\text{M}^+ - \text{Cl}$), 178, 176 (11.8, 12.5, $\text{M}^+ - \text{HCl}$), 164, 162 (2.9, 7.3, $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{Cl}$), 151, 149 (4.4, 12.0, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$), 142 (51.9, $\text{M}^+ - 2 \text{Cl}$), 141 (100.0, $\text{M}^+ - \text{HCl}, -\text{Cl}$), 139 (13.5), 127, 125 (22.1, 55.7, $\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}^+$?), 115 (44.3, C_9H_7^+), 100 (20.6), 91 (7.5, C_7H_7^+), 77 (14.8, C_6H_5^+), 70 (16.8), 66 (14.6), 65 (30.2, C_5H_5^+), 63 (24.4), 52 (11.3), 51 (22.1, C_4H_3^+), 50 (11.4), 39 (32.8, C_3H_3^+).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ (213.1) Ber.: C 62.00 H 4.73 Cl 33.27
Gef.: C 60.90 H 4.52 Cl 33.34

DL-8,9-Dichlor-(1 α ,2 β ,5 β ,6 α ,9 α)-tricyclo[4.3.2.0^{2,5}]undeca-3,7,10-trien (162)

IR (KBr): 3125 3050 (C-H-Olefin), 2920 (C-H-Aliphath), 1644 1626 (C=C), 1385, 1362, 1296, 1211, 1192, 1000, 952, 932, 856, 836, 821, 802, 766, 740, 715 cm^{-1} . -

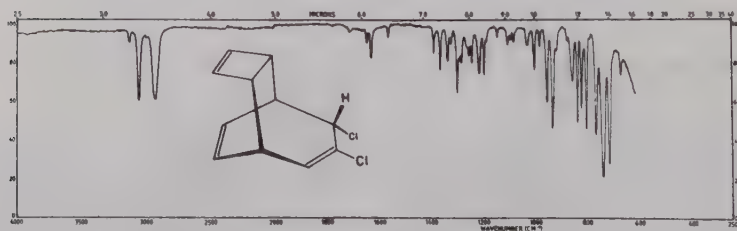


Abb. 178: IR-Spektrum von 162

^1H -NMR : siehe Abb. 88, Seite 171

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 90.52 MHz): δ = 36.4 (C-6), 43.9, 44.1 (C-1, -2), 48.2 (C-5), 63.5 (C-9), 126.3 (C-7), 131.9 (C-10 oder C-11), 132.4 (C-8), 133.6 (C-11 oder C-10), 138.1, 138.2 (C-3, -4). -

MS (70 eV, 90°C): m/e = 216, 214, 212 (1.4, 8.2, 12.7%, M^+), 179, 177 (21.0, 66.1, $\text{M}^+ - \text{Cl}$), 151, 149 (5.1, 18.3, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$), 142 (55.9, $\text{M}^+ - 2 \text{ Cl}$), 141 (100.0, $\text{M}^+ - \text{HCl}, -\text{Cl}$), 127, 125 (12.9, 26.9, $\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}^+$), 115 (39.2, C_9H_7^+), 113 (15.1), 111 (18.3), 100 (13.1), 99 (13.1), 91 (7.1, C_7H_7^+), 89 (16.1), 77 (14.5, C_6H_5^+), 66 (48.9, C_6H_6^+), 65 (31.2), 63 (23.1), 39 (32.8, C_3H_3^+).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Cl}_2$	(213.1)	Ber.:	C	62.00	H	4.73	Cl	33.27
		Gef.:	C	60.71	H	4.30	Cl	33.21

DL-8-Chlor-(1 α ,2 β ,5 β ,6 α)-tricyclo[4.3.2.0 ^{2,5}]undeca-3,7,10-trien (163)

A) 428 mg 5-Chlor-pentacyclo[5.4.0.0 ^{2,10} .0 ^{3,9} .0 ^{8,11}]undec-4-en 152 (2.40 mmol) werden bei 450°C einer Gasphasen-pyrolyse unterworfen. Das gelb-braune, zuweilen auch schwarze Pyrolysat wird in Pentan aufgenommen und über Kieselgel ($\emptyset$ = 1.5 cm, h = 10 cm) gereinigt. An einer 20 cm Vigreux-Kolonnen wird eingeeengt und das fast farblose Öl durch Kurzwegdestillation bei 60°C/10 $^{-1}$ Torr gereinigt. Ausbeute 381 mg 163 (2.13 mmol, 89%) farbloses Öl. Ca. 2 - 3% Verunreinigungen sind noch vorhanden, die sich jedoch gaschromatographisch (2 m, 2.5% SE-30, 140°C) abtrennen lassen.

B) Statt thermischer Cyclobutanspaltung kann auch die Rhodium-katalysierte Vierringöffnung zur Darstellung des Produktes herangezogen werden. ^1H -NMR-spektroskopisch wird die Umsetzung mit $[\text{Rh}(\text{NOR})\text{Cl}]_2$ 136 sowie $\text{Rh}(\text{P}\emptyset_3)_3\text{Cl}$ 137 in CDCl_3/TMS bei 55°C verfolgt:

- a) $[\text{Rh}(\text{NOR})\text{Cl}]_2$: sehr langsame Reaktion; nach 15 d bilden sich ca. 5% Produkt.
- b) $\text{Rh}(\text{P}\phi_3)_3\text{Cl}$: nach 12 d nahezu vollständige ($\approx 95\%$) Umsetzung.
- c) Analog 132 läßt sich auch das Gemisch der epimeren 8,9-Dichlor-tricyclo[4.3.2.0^{2,5}]undeca-3,7,10-triene 161 und 162 mit LAH in wasserfreiem Ether umsetzen. Die Ausbeute beträgt ca. 80 - 85%.
- IR (NaCl, Film): 3115 3035 (C-H-Olefin), 2905 2825 (C-H), 1640 (C=C), 1423, 1355, 1295, 1211, 1054, 935, 926, 827, 814, 790, 735, 703 cm^{-1} .

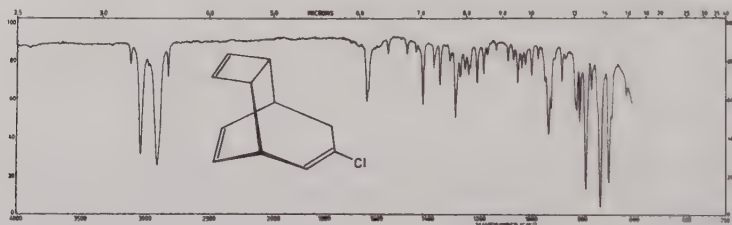


Abb. 179: IR-Spektrum von 163

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 89, Seite 172

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 62.83 MHz): δ = 35.4, 35.9 (C-1,-6), 39.9 (C-9), 47.8 (C-2), 51.1 (C-5), 127.4 (C-10), 129.1, 132.3 (C-7,-11), 133.2 (C-8), 138.5, 139.1 (C-3,-4).-

MS (70 eV, 200°C): m/e = 180, 178 (7.8, 24.0%, M^+), 144 (12.2), 143 (100.0, $\text{M}^+ - \text{Cl}$), 142 (28.6), 141 (34.0), 129 (15.0), 128 (91.9, $\text{C}_{10}\text{H}_8^+$), 127 (23.5), 126 (13.9), 115 (48.7, C_9H_7^+), 113 (24.0), 100 (13.9), 91 (21.0, C_7H_7^+), 79 (13.1), 78 (12.6), 77 (42.7, C_6H_5^+), 66 (30.9, C_5H_6^+), 65 (19.4), 63 (16.0), 52 (19.4), 51 (20.4, C_4H_3^+), 43 (13.5), 39 (31.1, C_3H_3^+).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{Cl}$ (178.7) Ber.: C 73.94 H 6.21 Cl 19.84

DL-(1 α ,2 β ,5 β ,6 α)-Tricyclo[4.3.2.0^{2,5}]undeca-3,7,10-trien (164)

- A) 8-Chlor-tricyclo[4.3.2.0^{2,5}]undeca-3,7,10-trien 163 wird mit Natrium in flüssigem Ammoniak zu 164 reduziert. Die Versuchsdurchführung entspricht der Reduktion von 152 zu 153. Nach Kurzwegdestillation bei 60°C/15 Torr erhält man ca. 65 - 70% 164 als farbloses Öl.
- B) Die Reduktion der isomeren Dichloride 8,9-Dichlor-tricyclo[4.3.2.0^{2,5}]undeca-3,7,10-trien 161 und 162 liefert ein weniger sauberes Produkt in Ausbeuten von nur ca. 40 - 45%.
- C) Durch Gasphasenpyrolyse von Pentacyclo[5.4.0.0^{2,10}.0^{3,9}.0^{8,11}]undec-4-en 153 bei 450°C wird ein gelbes Öl erhalten, das neben ca. 10% undefinierter Verbindungen ein Gemisch aus 164 und 6,7-Dihydro-5H-benzocyclohepten 165 im Verhältnis von (60-65) : (40-35)% enthält. Da beide Verbindungen gaschromatographisch (2 m, OV 17, 130°C) getrennt werden müssen, ist dies kein brauchbarer Zugang zu 164.
- D) Die Rhodium-katalysierte Umsetzung von 153 zu 164 in CDCl₃/TMS bei 55°C gelingt weder mit [Rh(NOR)Cl]₂ noch mit Rh(PØ₃)₃Cl. Nach 15 d sind lediglich wenige Prozent Umsetzung festzustellen.

IR (NaCl, Film): 3125 3040 3020 (C-H-Olefin), 2905 2825 (C-H), 1640 (C=C), 1428, 1300, 870, 858, 793, 733, 693 cm⁻¹.

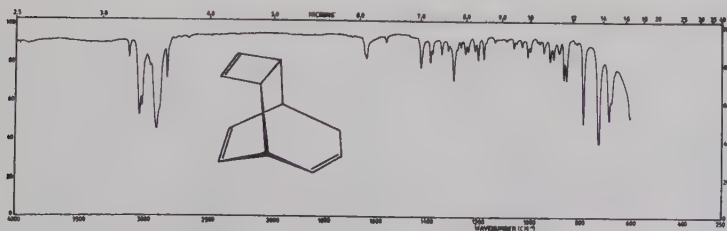


Abb. 180: IR-Spektrum von 164

¹H-NMR : siehe Abb. 90, Seite 174

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 62.83 MHz): δ = 31.8 (C-9), 35.4, 36.3 (C-1, -6), 48.7, 52.1 (C-2, -5), 128.3 (C-8), 127.5, 131.5, 133.0 (C-7, -10, -11), 138.7, 139.3 (C-3, -4). -

MS (70 eV, 100°C): m/e = 144 (21.5, M^+), 143 (24.5, $\text{M}^+ - 1$), 130 (11.3), 129 (100.0, $\text{C}_{10}\text{H}_9^+$), 128 (47.3), 127 (14.9), 117 (12.5), 116 (12.1), 115 (25.0, C_9H_7^+), 91 (32.7, C_7H_7^+), 83 (12.8), 79 (40.1, C_6H_7^+), 78 (13.8), 77 (19.2), 66 (47.5, C_5H_6^+), 65 (16.0), 52 (12.4), 51 (15.6, C_4H_3^+), 39 (26.0, C_3H_3^+).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}$ (144.2) Ber.: C 91.61 H 8.39

Gasphasenpyrolyse von DL-(1 α ,2 β ,5 β ,6 α)-Tricyclo[4.3.2.0^{2,5}]undeca-3,7,10-trien (164)

Gaschromatographisch reines Trien 164 wird bei 450°C in der Gasphase pyrolysiert. Es entsteht ein hellgelbes Öl, das zu ca. 88 - 89% aus Ausgangsmaterial und zu ca. 12 - 11% aus 6,7-Dihydro-5H-benzocyclohepten 165 besteht. Damit ist sicher gestellt, daß 165, das bei der Gasphasenpyrolyse von 153 auftritt, ein Folgeprodukt des Triens 164 ist.

6,7-Dihydro-5H-benzocyclohepten (165)

^1H -NMR : siehe Abb. 91, Seite 175

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 62.83 MHz): δ = 27.1 (C-6), 32.5 (C-5), 36.2 (C-7), 126.0, 126.7, 129.1, 131.0 (o-, m-Aromaten), 130.0, 132.4 (C-3, -4), 136.5, 141.8 (C-1, -2).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}$ (144.2) Ber.: C 91.61 H 8.39

G. K I N E T I S C H E M E S S U N G E N

=====

Die Kinetiken wurden ^1H -NMR-spektroskopisch in abgeschmolzenen Röhrchen durchgeführt. Bei Messungen $>100^\circ\text{C}$ sind aus Sicherheitsgründen dickwandige Röhrchen eingesetzt worden. Alle Lösungsmittel sind über Molekularsieb aufbewahrt und im Hochvakuum einkondensiert worden, sodaß absolute und sauerstoff-freie Lösungen zur Verfügung standen. Als Heizbad diente ein *Lauda-Thermostat NS - S15/22* mit *PTR-Regler R52 Electronic*; an geeichten Thermometern ließen sich max. Temperaturschwankungen von weniger als $\pm 0.1^\circ\text{C}$ abschätzen. Alle Geschwindigkeitskonstanten sowie Aktivierungsparameter wurden rechnerisch nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt.

Abkürzung: E = Edukt (Homobenzol)

1) Isomerisierung von 23c

Lösungsmittel : CD_3CN

a) Temperatur : 164.0°C (437.15 K)

Zeit t (min)	t (s)	$E_{\text{kor.}}$ (mm)	% E	$\ln(E_{\text{kor.}}/E_0)$
0	0	43.30	100.0	± 0.000
1	60	41.00	94.7	- 0.055
6	360	32.62	75.3	- 0.283
11	660	27.05	62.5	- 0.470
16	960	22.19	51.3	- 0.668
21	1260	17.32	40.0	- 0.916
26	1560	13.70	31.6	- 1.151
31	1860	11.10	25.6	- 1.361
36	2160	9.12	21.1	- 1.558

$$r = -0.9996 \quad k = 7.24 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad t_{1/2} = 15.97 \text{ min}$$

b) Temperatur : 162.0°C (435.15 K)

0	0	22.50	100.0	± 0.000
5	300	19.22	85.4	- 0.158
10	600	15.94	70.8	- 0.345
15	900	13.40	59.6	- 0.518
20	1200	11.13	49.5	- 0.704
25	1500	9.10	40.4	- 0.906
30	1800	7.75	34.4	- 1.066
35	2100	6.22	27.7	- 1.285
40	2400	5.19	23.1	- 1.466

$$r = -0.9996 \quad k = 6.15 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad t_{1/2} = 18.77 \text{ min}$$

c) Temperatur : 160.0°C (433.15 K)

Zeit t (min)	t (s)	E _{korrr.} (mm)	% E	ln(E _{korrr.} /E _o)
0	0	25.50	100.0	± 0.000
10	600	18.51	72.6	- 0.320
16	960	15.99	62.7	- 0.467
22	1320	12.32	48.3	- 0.727
28	1680	10.37	40.7	- 0.900
34	2040	8.14	31.9	- 1.142
40	2400	6.91	27.1	- 1.306
46	2760	5.93	23.2	- 1.459
52	3120	4.59	18.0	- 1.715

$$r = - 0.9988 \quad k = 5.48 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad t_{1/2} = 21.09 \text{ min}$$

d) Temperatur : 157.0°C (430.15 K)

0	0	20.50	100.0	± 0.000
10	600	16.84	82.1	- 0.197
20	1200	14.19	69.2	- 0.368
31	1860	12.22	59.6	- 0.517
41	2460	9.69	47.3	- 0.749
51	3060	8.03	39.2	- 0.937
61	3660	5.66	27.6	- 1.288
71	4260	4.70	23.0	- 1.472

$$r = - 0.9934 \quad k = 3.45 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad t_{1/2} = 33.51 \text{ min}$$

$$E_a = 163.1 \pm 24.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (38.9 \pm 6.0 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\log A = 16.35 \quad A = 2.25 \cdot 10^{16} \quad t_{1/2}(157.5^\circ\text{C}) = 30.0 \text{ min}$$

$$\Delta H^\ddagger = 159.4 \pm 24.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (38.1 \pm 5.9 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\Delta S^\ddagger = 13.6 \pm 13.7 \text{ eU (Cl)}$$

2) Isomerisierung von 23h

Lösungsmittel : CD₃CN

a) Temperatur : 100.0°C (373.15 K)

Zeit t (min)	t (s)	E _{korrr.} (mm)	% E	ln(E _{korrr.} /E _o)
0	0	2.95	100.0	± 0.000
20	1200	0.94	31.8	- 1.146
35	2100	0.38	13.0	- 2.043
50	3000	0.20	6.9	- 2.671

$$r = - 0.9976 \quad k = 9.03 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad t_{1/2} = 12.79 \text{ min}$$

b) Temperatur : 95.0°C (368.15 K)

0	0	3.55	100.0	± 0.000
10	600	2.66	75.1	- 0.287
20	1200	1.70	47.9	- 0.736

$$r = - 0.9920 \quad k = 6.14 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad t_{1/2} = 18.83 \text{ min}$$

c) Temperatur : 90.0°C (363.15 K)

Zeit t (min)	t (s)	E _{korrr.} (mm)	% E	ln(E _{korrr.} /E ₀)
0	0	1.90	100.0	± 0.000
15	900	1.51	79.5	- 0.229
30	1800	0.89	47.0	- 0.756
45	2700	0.72	38.0	- 0.967
60	3600	0.55	29.0	- 1.238
75	4500	0.31	16.3	- 1.816

$$r = -0.9898 \quad k = 3.91 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad t_{1/2} = 29.54 \text{ min}$$

d) Temperatur : 85.0°C (358.15 K)

0	0	3.60	100.0	± 0.000
20	1200	3.11	86.4	- 0.146
40	2400	2.20	61.1	- 0.492
60	3600	2.38	66.1	- 0.415
80	4800	1.68	46.8	- 0.760
100	6000	1.38	38.3	- 0.959

$$r = -0.9707 \quad k = 1.56 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad t_{1/2} = 73.97 \text{ min}$$

e) Temperatur : 80.0°C (353.15 K)

0	0	3.40	100.0	± 0.000
25	1500	3.06	90.1	- 0.105
50	3000	2.69	79.2	- 0.233

$$r = -0.9983 \quad k = 7.76 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \quad t_{1/2} = 148.88 \text{ min}$$

$$E_a = 137.9 \pm 12.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (32.9 \pm 2.9 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\log A = 16.31 \quad A = 2.04 \cdot 10^{16} \quad t_{1/2}(91.7^\circ\text{C}) = 30.0 \text{ min}$$

$$\Delta H^\ddagger = 134.8 \pm 12.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (32.2 \pm 2.9 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\Delta S^\ddagger = 13.7 \pm 8.0 \text{ eU (Cl)}$$

3) Isomerisierung von 23i

A) Lösungsmittel : CD₃CN

a) Temperatur : 88.0°C (361.15 K)

Zeit t (min)	t (s)	E _{korrr.} (mm)	% E	ln(E _{korrr.} /E ₀)
0	0	38.00	100.0	± 0.000
4	240	31.21	82.1	- 0.197
8	480	24.70	65.0	- 0.431
12	720	18.24	48.0	- 0.734
16	960	14.19	37.3	- 0.985
20	1200	11.69	30.8	- 1.179
24	1440	9.50	25.0	- 1.386
28	1680	8.55	22.5	- 1.492
32	1920	5.77	15.2	- 1.885

$$r = - 0.9961 \quad k = 9.57 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad t_{1/2} = 12.07 \text{ min}$$

b) Temperatur : 84.0°C (357.15 K)

Zeit t (min)	t (s)	E _{korrr.} (mm)	% E	ln(E _{korrr.} /E ₀)
0	0	26.00	100.0	± 0.000
8	480	19.00	73.1	- 0.314
14	840	15.29	58.8	- 0.531
20	1200	12.40	47.7	- 0.741
26	1560	9.88	38.0	- 0.968
32	1920	7.80	30.0	- 1.204
38	2280	6.24	24.0	- 1.427
44	2640	5.31	20.4	- 1.589
50	3000	4.08	15.7	- 1.852

$$r = - 0.9996 \quad k = 6.11 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad t_{1/2} = 18.90 \text{ min}$$

c) Temperatur : 82.0°C (355.15 K)

0	0	19.00	100.0	± 0.000
8	480	15.66	82.4	- 0.193
16	960	11.50	60.5	- 0.502
24	1440	9.24	48.6	- 0.721
32	1920	7.27	38.3	- 0.961
40	2400	5.81	30.6	- 1.186
48	2880	4.39	23.1	- 1.464
56	3360	3.80	20.0	- 1.609

$$r = - 0.9985 \quad k = 4.94 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad t_{1/2} = 23.39 \text{ min}$$

d) Temperatur : 80.0°C (353.15 K)

0	0	22.50	100.0	± 0.000
10	600	17.68	78.6	- 0.241
20	1200	13.59	60.4	- 0.504
30	1800	11.25	50.0	- 0.693
40	2400	8.57	38.1	- 0.965
50	3000	6.65	29.5	- 1.219
60	3600	5.36	23.8	- 1.435
70	4200	4.00	17.8	- 1.727

$$r = - 0.9994 \quad k = 4.06 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad t_{1/2} = 28.43 \text{ min}$$

$$E_a = 114.2 \pm 3.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (27.3 \pm 0.7 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\log A = 13.49 \quad A = 3.08 \cdot 10^{13} \quad t_{1/2}(79.6^\circ\text{C}) = 30.0 \text{ min}$$

$$\Delta H^\ddagger = 111.2 \pm 3.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (26.6 \pm 0.7 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\Delta S^\ddagger = 0.8 \pm 2.0 \text{ eU (Cl)}$$

B) Lösungsmittel : C₆D₆

a) Temperatur : 80.0°C (353.15 K)

Zeit t (min)	t (s)	E _{korrr.} (mm)	% E	ln(E _{korrr.} /E _o)
0	0	69.00	100.0	± 0.000
10	600	43.23	62.7	- 0.468
15	900	35.46	51.4	- 0.666
20	1200	28.67	41.6	- 0.878
25	1500	22.21	32.2	- 1.134

$$r = - 0.9994 \quad k = 7.45 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad t_{1/2} = 15.51 \text{ min}$$

b) Temperatur : 77.5°C (350.65 K)

0	0	27.50	100.0	± 0.000
8	480	21.23	77.2	- 0.259
16	960	16.18	58.8	- 0.531
24	1440	12.50	45.5	- 0.788
32	1920	9.02	32.8	- 1.115
40	2400	7.50	27.3	- 1.299

$$r = - 0.9985 \quad k = 5.55 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad t_{1/2} = 20.82 \text{ min}$$

c) Temperatur : 75.0°C (348.15 K)

0	0	27.50	100.0	± 0.000
9	540	22.37	81.4	- 0.206
18	1080	17.05	62.0	- 0.478
27	1620	14.50	52.7	- 0.640
36	2160	10.80	39.3	- 0.934
45	2700	8.82	32.1	- 1.137
54	3240	7.07	25.7	- 1.358

$$r = - 0.9989 \quad k = 4.23 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad t_{1/2} = 27.33 \text{ min}$$

d) Temperatur : 73.0°C (346.15 K)

0	0	29.00	100.0	± 0.000
10	600	24.34	84.0	- 0.175
20	1200	19.84	68.4	- 0.379
30	1800	16.08	55.4	- 0.590
40	2400	12.34	42.6	- 0.854
50	3000	10.40	35.8	- 1.026
60	3600	9.16	31.6	- 1.153
70	4200	6.89	23.8	- 1.437
80	4800	6.02	20.7	- 1.573

$$r = - 0.9981 \quad k = 3.35 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad t_{1/2} = 34.49 \text{ min}$$

e) Temperatur : 70.0°C (343.15 K)

0	0	48.00	100.0	± 0.000
10	600	41.45	86.4	- 0.147
20	1200	36.48	76.0	- 0.274
30	1800	30.38	63.3	- 0.457
40	2400	26.54	55.3	- 0.593
50	3000	22.07	46.0	- 0.777
60	3600	20.05	41.8	- 0.873
70	4200	17.39	36.2	- 1.015

Zeit t (min)	t (s)	E _{korrr.} (mm)	% E	ln(E _{korrr.} /E ₀)
80	4800	14.48	30.2	- 1.198
90	5400	13.33	27.8	- 1.281
100	6000	10.91	22.7	- 1.482

$$r = - 0.9989 \quad k = 2.44 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad t_{1/2} = 47.32 \text{ min}$$

$$E_a = 112.5 \pm 1.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (26.9 \pm 0.4 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\log A = 13.49 \quad A = 3.11 \cdot 10^{13} \quad t_{1/2}(74.1^\circ\text{C}) = 30.0 \text{ min}$$

$$\Delta H^\ddagger = 109.5 \pm 1.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (26.2 \pm 0.4 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\Delta S^\ddagger = 0.9 \pm 1.2 \text{ eU (Cl)}$$

4) Isomerisierung von 44m

Lösungsmittel : CDCl₃

a) Temperatur : 200.0°C (473.15 K)

Zeit t (min)	t (s)	E _{korrr.} (mm)	% E	ln(E _{korrr.} /E ₀)
0	0	54.00	100.0	± 0.000
10	600	37.06	68.6	- 0.376
20	1200	28.17	52.2	- 0.651
30	1800	18.00	33.3	- 1.099
40	2400	13.16	24.4	- 1.412

$$r = - 0.9980 \quad k = 5.91 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad t_{1/2} = 19.55 \text{ min}$$

b) Temperatur : 197.0°C (470.15 K)

0	0	146.80	100.0	± 0.000
10	600	113.94	77.6	- 0.253
20	1200	90.04	61.3	- 0.489
30	1800	71.87	49.0	- 0.714
40	2400	50.79	34.6	- 1.061
50	3000	38.47	26.2	- 1.339
60	3600	28.75	19.6	- 1.630
70	4200	24.81	16.9	- 1.778

$$r = - 0.9978 \quad k = 4.41 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad t_{1/2} = 26.20 \text{ min}$$

c) Temperatur : 194.0°C (467.15 K)

0	0	190.50	100.0	± 0.000
15	900	139.95	73.5	- 0.308
30	1800	102.47	53.8	- 0.620
45	2700	77.84	40.9	- 0.895
60	3600	56.53	29.7	- 1.215

$$r = - 0.9998 \quad k = 3.35 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad t_{1/2} = 34.47 \text{ min}$$

d) Temperatur : 191.0°C (464.15 K)

Zeit t (min)	t (s)	E _{korrr.} (mm)	% E	ln(E _{korrr.} /E _o)
0	0	207.00	100.0	± 0.000
15	900	168.90	81.6	- 0.203
30	1800	132.11	63.8	- 0.449
45	2700	101.86	49.2	- 0.709
75	4500	61.98	29.9	- 1.206

$$r = - 0.9993 \quad k = 2.71 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad t_{1/2} = 42.63 \text{ min}$$

$$E_a = 159.1 \pm 8.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (38.0 \pm 2.0 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\log A = 14.32 \quad A = 2.07 \cdot 10^{14} \quad t_{1/2}(195.3^\circ\text{C}) = 30.0 \text{ min}$$

$$\Delta H^\ddagger = 155.1 \pm 8.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (37.0 \pm 2.0 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\Delta S^\ddagger = 4.1 \pm 4.4 \text{ eU (Cl)}$$

5) Isomerisierung von 100m

Lösungsmittel : CDCl_3

Temperatur : 135.0°C (408.15 K)

Zeit t (min)	t (s)	E _{korrr.} (mm)	% E	ln(E _{korrr.} /E _o)
0	0	14.00	100.0	0.000
10	600	10.00	71.4	- 0.336
20	1200	7.44	53.1	- 0.633
30	1800	5.92	42.3	- 0.860
40	2400	3.92	28.0	- 1.273
50	3000	2.51	18.0	- 1.718

$$r = - 0.9945 \quad k = 5.54 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad t_{1/2} = 20.87 \text{ min}$$

H. L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

- 1a) G. Maier, Angew. Chem. 79, 446 (1967)
- b) H. Günther, W. Peters und R. Wehner, Chem. Ber. 106, 3683 (1973)
- c) W. Betz und J. Daub, Chem. Ber. 107, 2095 (1974)
- 2) E. Vogel und H. Günther, Angew. Chem. 79, 429 (1967)
- 3) H. Günther und G. Jikeli, Chem. Ber. 106, 1863 (1973)
- 4) D. Beermann, Dissertation, Univ. Köln 1975
- 5) D.R. Boyd und G.A. Berchtold, J. Am. Chem. Soc. 100, 3958 (1978)
- 6) B. Ganem, G.W. Holbert, L.B. Weiss und K. Ishizumi, J. Am. Chem. Soc. 100, 6483 (1978)
- 7) B. Ganem, Tetrahedron 34, 3353 (1978)
- 8) D.R. Boyd und G.A. Berchtold, J. Org. Chem. 44, 468 (1979)
- 9) D.M. Hayes, S.D. Nelson, W.A. Garland und P.A. Kollman, J. Am. Chem. Soc. 102, 1255 (1980)
- 10) L.A. Paquette und D.E. Kuhla, Tetrahedron Lett. 1967, 4517
- 11) H. Prinzbach, D. Stusche und R. Kitzing, Angew. Chem. 82, 393 (1970)
- 12) D.D. Shillady und C. Trindle, Theor. Chim. Acta 43, 137 (1976)
- 13) H. Prinzbach, H. Babsch, H. Fritz und P. Hug, Tetrahedron Lett. 1977, 1355
- 14) H. Bingmann, Dissertation, Univ. Freiburg 1978
- 15) E. Vogel, H.-J. Altenbach, J.-M. Drossard, H. Schmickler und H. Stegelmeier, Angew. Chem. 92, 1053 (1980)
- 16) H.W. Whitlock jr. und P.F. Schatz, J. Am. Chem. Soc. 93, 3837 (1971)
- 17) P. Courtot und R. Rumin, Bull. Soc. Chim. Fr. 1972, 3479
- 18) M. Oda und Y. Kanao, Bull. Chem. Soc. Jap. 52, 3765 (1979)

- 19) K. Rösch, Staatsexamensarbeit, Univ. Freiburg 1975
- 20) G. Kaupp und K. Rösch, Angew. Chem. 88, 185 (1976)
- 21) H.-P. Böhm, Dissertation, Univ. Freiburg 1978
- 22) H. Prinzbach, H.-P. Böhm, S. Kagabu, V. Wessely und H. Vera Rivera, Tetrahedron Lett. 1978, 1243
- 23) H.D. Fühlhuber, C. Gousetis, J. Sauer und H.J. Lindner, Tetrahedron Lett. 1979, 1299
- 24) H. Prinzbach, H.-P. Schal, D. Hunkler und H. Fritz, Angew. Chem. 92, 575 (1980)
- 25) H.-P. Schal, Dissertation, Univ. Freiburg 1981
- 26) J. Zirner und S. Winstein, Proc. Chem. Soc. (London) 1964, 235
- 27) W.R. Roth und B. Peltzer, Angew. Chem. 76, 378 (1964)
- 28) W.R. Roth und B. Peltzer, Liebigs Ann. Chem. 685, 56 (1965)
- 29) M. Regitz, H. Scherer und W. Anschutz, Tetrahedron Lett. 1970, 753
- 30) D.L. Dalrymple und S.P.B. Taylor, J. Am. Chem. Soc. 93, 7098 (1971)
- 31) H. Scherer, A. Hartmann, M. Regitz, B.D. Tunggal und H. Günther, Chem. Ber. 105, 3357 (1972)
- 32) H. Prinzbach und R. Schwesinger, Angew. Chem. 84, 988 (1972)
- 33) R.T. Taylor und L.A. Paquette, Angew. Chem. 87, 488 (1975)
- 34) H. Prinzbach und D. Stusche, Angew. Chem. 82, 836 (1970)
- 35) D. Stusche, Dissertation, Univ. Freiburg 1971
- 36) H. Prinzbach, D. Stusche, M. Breuninger und J. Markert, Chem. Ber. 109, 2823 (1976)
- 37) M. Breuninger, Dissertation, Univ. Freiburg 1977
- 38) R. Schwesinger, Diplomarbeit, Univ. Freiburg 1971
- 39) W. Adam, M. Balci und B. Pietrzak, J. Am. Chem. Soc. 101, 6285 (1979)
- 40) J. Markert, Dissertation, Univ. Freiburg 1974

- 41) H. Prinzbach, D. Stusche, J. Markert und H.-H. Limbach, Chem. Ber. 109, 3505 (1976)
- 42) E. Vogel, H.-J. Altenbach und D. Cremer, Angew. Chem. 84, 983 (1972)
- 43) H.-J. Altenbach und E. Vogel, Angew. Chem. 84, 985 (1972)
- 44) H.-J. Altenbach, Dissertation, Univ. Köln 1973
- 45) H.-J. Altenbach, H. Stegelmeier und E. Vogel, Tetrahedron Lett. 1978, 3333
- 46) H. Prinzbach und H.-W. Schneider, Tetrahedron Lett. 1975, 3073
- 47) D.B. Borders, F. Barbatschi, A.J. Shay und P. Shu, Anti-microb. Ag. Chemother. 1970, 223
- 48) D.B. Borders, P. Shu und J.E. Lancaster, J. Am. Chem. Soc. 94, 2540 (1972)
- 49) D.B. Borders und J.E. Lancaster, J. Org. Chem. 39, 435 (1974)
- 50) E. Vogel, H.-J. Altenbach und E. Schmidbauer, Angew. Chem. 85, 862 (1973)
- 51) G.W. Holbert und B. Ganem, J. Am. Chem. Soc. 100, 352 (1978)
- 52) H. Prinzbach, M. Breuninger, B. Gallenkamp, R. Schwesinger und D. Hunkler, Angew. Chem. 87, 350 (1975)
- 53) B. Gallenkamp, Dissertation, Univ. Freiburg 1977
- 54) R. Schwesinger, Dissertation, Univ. Freiburg 1978
- 55) H.-J. Altenbach, H. Stegelmeier, M. Wilhelm, B. Voss, J. Lex und E. Vogel, Angew. Chem. 91, 1028 (1979)
- 56) M. Breuninger, B. Gallenkamp, K.-H. Müller, H. Fritz, H. Prinzbach, J.J. Daly und P. Schönholzer, Angew. Chem. 91, 1030 (1979)
- 57) H. Stegelmeier, Dissertation, Univ. Köln 1979
- 58) M. Breuninger, R. Schwesinger, B. Gallenkamp, K.-H. Müller, H. Fritz, D. Hunkler und H. Prinzbach, Chem. Ber. 113,

3161 (1980)

- 59) K.-H. Müller, Dissertation, Univ. Freiburg 1981
- 60) C. Kaiser, unveröffentlichte Ergebnisse
- 61) H. Prinzbach, K.-H. Müller, C. Kaiser und D. Hunkler, Tetrahedron Lett. 1980, 3475
- 62) M. Pillat, Protokoll zum Wahlpflichtpraktikum, Univ. Freiburg 1980
- 63) M. Pillat, Diplomarbeit, Univ. Freiburg 1981
- 64) M. Engelhard und W. Lüttke, Angew. Chem. 84, 346 (1972)
- 65) T. Greibrokk, Acta Chem. Scand. 27, 3207 (1973)
- 66) P. Binger, G. Schroth und J. McMeeking, Angew. Chem. 86, 518 (1974)
- 67) C. Krüger und P.J. Roberts, Cryst. Struct. Commun. 3, 459 (1974)
- 68) P. Binger und J. McMeeking, Angew. Chem. 87, 383 (1975)
- 69) P. Binger und A. Brinkmann, Chem. Ber. 111, 2689 (1978)
- 70) H. Prinzbach und D. Stusche, Helv. Chim. Acta 54, 755 (1971)
- 71) E. Schmidbauer, Dissertation, Univ. Köln 1975
- 72) C. Kabuto, M. Yagihara, T. Asao und Y. Kitahara, Angew. Chem. 85, 860 (1973)
- 73) A. Ritter, P. Bayer, J. Leitich und G. Schomburg, Liebigs Ann. Chem. 1974, 835
- 74) D.J. Brauer, C. Krüger und P.J. Roberts, J.C.S. Perkin II 1976, 532
- 75) W. Adam und M. Balci, Angew. Chem. 90, 1014 (1978)
- 76) W. Adam und M. Balci, J. Org. Chem. 44, 1189 (1979)
- 77) D. Burger, Dissertation, Univ. Freiburg 1979
- 78) C. Kaiser und K.-H. Müller, in Vorbereitung
- 79) E. Vogel, H.-J. Altenbach und C.-D. Sommerfeld, Angew. Chem. 84, 986 (1972)

- 80) R. Schwesinger und H. Prinzbach, Angew. Chem. 84, 990 (1972)
- 81) W. Littke und U. Drück, Angew. Chem. 86, 557 (1974)
- 82) R. Schwesinger, H. Fritz und H. Prinzbach, Chem. Ber. 112, 3318 (1979)
- 83) C.H. Foster und G.A. Berchtold, J. Am. Chem. Soc. 94, 7939 (1972)
- 84) H. Prinzbach, R. Keller und R. Schwesinger, Angew. Chem. 87, 627 (1975)
- 85) H. Prinzbach und H.-W. Schneider, Tetrahedron Lett. 1975, 3073
- 86) R. Keller, Diplomarbeit, Univ. Freiburg 1974
- 87) R. Keller, Dissertation, Univ. Freiburg 1978
- 88) R. Keller, R. Schwesinger, W. Fritsche, H.-W. Schneider, D. Hunkler und H. Prinzbach, Chem. Ber. 112, 3347 (1979)
- 89) C.S. Foote, S. Mazur, P.A. Burns und D. Lerdal, J. Am. Chem. Soc. 95, 586 (1973)
- 90) C.H. Foster und G.A. Berchtold, J. Org. Chem. 40, 3743 (1975)
- 91) P.A. Burns, C.S. Foote und S. Mazur, J. Org. Chem. 41, 899 (1976)
- 92) P.A. Burns und C.S. Foote, J. Org. Chem. 41, 908 (1976)
- 93) R. Schwesinger und H. Prinzbach, Angew. Chem. 85, 1107 (1973)
- 94) H. Prinzbach, R. Schwesinger, M. Breuninger, B. Gallenkamp und D. Hunkler, Angew. Chem. 87, 349 (1975)
- 95) K.-H. Müller, Diplomarbeit, Univ. Freiburg 1977
- 96) R. Schwesinger, M. Breuninger, B. Gallenkamp, K.-H. Müller, D. Hunkler und H. Prinzbach, Chem. Ber. 113, 3127 (1980)
- 97) W. Littke, Naturwissenschaften 61, 684 (1974)

- 98) U. Drück und W. Littke, Acta Crystallogr. B35, 1905 (1979)
- 99) E. Francotte, R. Merényi und H.G. Viehe, Angew. Chem. 90, 991 (1978)
- 100) Eine ausführliche Literaturübersicht zu diesen Verbindungen ist in Lit. 21), S. 182, 185 gegeben
- 101a) H. Prinzbach, W. Eberbach und G. Philippossian, Angew. Chem. 80, 910 (1968)
- b) H. Prinzbach, S. Kagabu und H. Fritz, Angew. Chem. 86, 522 (1974)
- c) H. Prinzbach, H. Fritz, H. Hagemann, D. Hunkler, S. Kagabu und G. Philippossian, Chem. Ber. 107, 1971 (1974)
- 102) Die folgende Literaturlaufstellung soll alle nicht überbrückten Schwefel-haltigen Mono-, Bis- und Iris- σ -homobenzole auführen:
- | X | Y | Z | cis | trans |
|---|---|---|--------|-------|
| S | | | 103 | |
| S | S | | 71,104 | --- |
| C | C | S | 21 | 21 |
| C | S | S | 77 | --- |
| O | O | S | 105-7 | --- |
| S | S | O | 105-7 | --- |
| S | S | S | 108-9 | 87 |
- 103a) J.M. Hoffmann jr. und R.H. Schlessinger, J. Am. Chem. Soc. 92, 5263 (1970)
- b) U. Eisner und T. Krishnamurthy, Int. J. Sulfur Chem. Part B 6, 267 (1971)
- c) D.N. Reinhoudt und C.G. Kouwenhoven, J.C.S. Chem. Commun. 1972, 1233
- d) T.J. Barton, M.D. Martz und R.G. Zika, J. Org. Chem. 37, 552 (1972)
- e) D.N. Reinhoudt und C.G. Kouwenhoven, Tetrahedron 30, 2093 (1974)
- f) K. Nakasuji und I. Murata, Kagaku (Kyoto) 32, 435 (1977)
C.A. 88 : 37508q
- g) K. Nakasuji, T. Tatsuoka und I. Murata, Kagaku (Kyoto) 33, 32 (1978) ; C.A. 89 : 24055k
- h) S. Yano, K. Nishino, K. Nakasuji und I. Murata, Chem. Lett. 1978, 723
- i) I. Murata, K. Nishino, S. Yano, Y. Kohashi und K. Yamamoto, Croat. Chem. Acta 53, 615 (1980)
- 104) E. Vogel, E. Schmidbauer und H.-J. Altenbach, Angew. Chem. 86, 818 (1974)

- 105) H. Prinzbach, C. Kaiser und H. Fritz, Angew. Chem. 87, 249 (1975)
- 106) C. Kaiser, Diplomarbeit, Univ. Freiburg 1975
- 107) C. Kaiser, Dissertation, Univ. Freiburg 1979
- 108) S. Kagabu und H. Prinzbach, Angew. Chem. 87, 248 (1975)
- 109) S. Kagabu, Dissertation, Univ. Freiburg 1975
- 110a) R.B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969)
- b) Nguyễn Trong Anh, Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1972
- 111) Lediglich die Gasphasenpyrolyse des unsubstituierten Carbocyclus trans-Tris- σ -homobenzol scheint, im Einklang mit einer MINDO/3-Rechnung ¹¹²⁾, über das cis,trans,trans-Cyclonona-1,4,7-trien zu verlaufen:
W. Spielmann, D. Kaufmann und A. de Meijere, Angew. Chem. 90, 470 (1978)
- 112) J. Spanget-Larsen und R. Gleiter, Angew. Chem. 90, 471 (1978)
- 113a) S. Winstein und R. Adams, J. Am. Chem. Soc. 70, 838 (1948)
- b) S. Winstein, J. Sonnenberg und L. de Vries, J. Am. Chem. Soc. 81, 6523 (1959)
- c) S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. 81, 6524 (1959)
- d) S. Winstein und J. Sonnenberg, J. Am. Chem. Soc. 83, 3244 (1961)
- 114) S. Winstein, Quart. Rev. (London) 23, 141 (1969)
- 115) L.A. Paquette, Angew. Chem. 90, 114 (1978)
- 116) M.J. Goldstein und R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 93, 6193 (1971)
- 117) Dem einfachsten Mono- π -homobenzol (Cycloheptatrien) kommt aufgrund ¹H-NMR-spektroskopischer Messungen eine gewisse Diatropie zu - nach R.F. CHILDS und I. PIKULIK ¹¹⁸⁾ ist es durchaus zulässig, das Trien als Homobenzol zu klassifizieren.
- 118) I. Pikulik und R.F. Childs, Can. J. Chem. 55, 251 (1977);
R.F. Childs und I. Pikulik, Can. J. Chem. 55, 259 (1977)

- 119) W. Fritsche, Dissertation, Univ. Freiburg 1981
- 120) R. Schwesinger und H. Prinzbach, Angew. Chem. 87, 625 (1975)
- 121) Chem. Abstr. 76, Index Guide 1155 (1972)
- 122) H. Prinzbach und R. Schwesinger (BASF A.-G.) Ger. Offen. 2,537,681 (Cl. C07D303/08), 03 Mar 1977, Appl. 23 Aug 1975 C.A. 86 : 189685s
- 123) H. Prinzbach, R. Schwesinger und R. Keller (BASF A.-G.) Ger. Offen. 2,537,682 (Cl. C07D303/12), 03 Mar 1977, Appl. 23 Aug 1975 ; C.A. 86 : 189686t
- 124) H. Koenig, H. Prinzbach und R. Schwesinger (BASF A.-G.) Ger. Offen. 2,535,754 (Cl. C07D487/08), 24 Feb 1977, Appl. 11 Aug 1975 ; C.A. 87 : 53524b
- 125) H. Koenig, H. Prinzbach und R. Schwesinger (BASF A.-G.) Ger. Offen. 2,535,755 (Cl. C07C91/14), 24 Feb 1977, Appl. 11 Aug 1975 ; C.A. 87 : 68582t
- 126) H. Prinzbach, R. Keller und R. Schwesinger, Angew. Chem. 87, 626 (1975)
- 127) E. Hückel, Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem. 43, 752 (1937)
- 128) I.M. Takakis und W.C. Agosta, Tetrahedron Lett. 1978, 531
- 129) H. Prinzbach, H.-P. Schal und D. Hunkler, Tetrahedron Lett. 1978, 2195
- 130) W. Adam und I. Erden, Tetrahedron Lett. 1979, 2781
Errata: *ibid* 1980, 3836
- 131) G. Mehta und A. Srikrishna, Tetrahedron Lett. 1979, 3187
- 132) M. Maas, Diplomarbeit, Univ. Freiburg 1979
- 133) W. Marterer, Protokoll zum Wahlpflichtpraktikum, Univ. Freiburg 1980
- 134) W. Adam, O. Cueto und O. De Lucchi, J. Org. Chem. 45, 5220 (1980)
- 135) H. Prinzbach, M. Maas, H. Fritz und G. McMullen, Tetrahe-

- dron Lett. 1980, 4897
- 136) M. Maas, Dissertation, Univ. Freiburg 1982
- 137) D. Burger, Diplomarbeit, Univ. Freiburg 1973
- 138) H.-P. Böhm, Diplomarbeit, Univ. Freiburg 1973
- 139) G. McMullen, G. Sedelmeier, R. Hildebrand, H. Fritz und H. Prinzbach, Tetrahedron Lett. 1979, 3847
- 140) H. Prinzbach, Chimia 33, 332 (1979)
- 141) W. Adam und M. Balci, Tetrahedron 36, 833 (1980)
- 142) G. McMullen, M. Lutterbeck, H. Fritz, H. Prinzbach und C. Krüger, Isr. J. Chem., in Vorbereitung
- 143) H.H. Westberg, E.N. Cain und S. Masamune, J. Am. Chem. Soc. 91, 7512 (1969)
- 144) E. LeGoff und S. Oka, J. Am. Chem. Soc. 91, 5665 (1969)
- 145) Kei-wei Shen, J. Am. Chem. Soc. 93, 3064 (1971)
- 146) Kei-wei Shen, J.C.S. Chem. Commun. 1971, 391
- 147) E.L. Allred und B.R. Beck, J. Am. Chem. Soc. 95, 2393 (1973)
- 148) E.L. Allred und B.R. Beck, Tetrahedron Lett. 1974, 437
- 149) B.R. Beck, Ph.D. Thesis, University of Utah 1973, Diss. Abstr. Int. B 34, 4871 (1974)
- 150) Vgl. die Oxiranwanderungen, die bei der basischen Hydrolyse von 1 und 3 auftreten ^{54,87}).
- 151) R. Schwesinger, H. Fritz und H. Prinzbach, Angew. Chem. 85, 1110 (1973)
- 152) L. Knothe und H. Prinzbach, Tetrahedron Lett. 1975, 1319
- 153) Tentative Rules for Cyclitol Nomenclature, J. Biol. Chem. 243, 5809 (1968)
- 154) J. Schubert, Dissertation, Univ. Freiburg in Vorbereitung
- 155) A. Hassner und J.E. Galle, J. Am. Chem. Soc. 92, 3733 (1970)

- 156) F.E. Hardy, J. Chem. Soc. B 1971, 1899
- 157) P. Becker, Diplomarbeit, Univ. Freiburg 1980
- 158) R. Schwesinger, H. Fritz und H. Prinzbach, Angew. Chem. 85, 1111 (1973)
- 159) J. Schubert, Diplomarbeit, Univ. Freiburg 1980
- 160) A.P. Marchand und R.W. Allen, J. Org. Chem. 40, 2551 (1975)
- 161) M. Pillat, Dissertation, Univ. Freiburg in Vorbereitung
- 162) P. Wilharm, Diplomarbeit, Univ. Freiburg 1981
- 163a) T.I. Temnikova und V.N. Yandovskii, Zh. Org. Khim. 4, 1006 (1968) ; C.A. 69 : 43696y
- b) V.N. Yandovskii und T.I. Temnikova, Zh. Org. Khim. 4, 1758 (1968) ; C.A. 70 : 19960e
- 164) V.N. Yandovskii, V.S. Karavan und T.I. Temnikova, Usp. Khim. 39, 571 (1970) ; C.A. 73 : 25195n
- 165) B.N. Blackett, J.M. Coxon, M.P. Hartshorn, A.J. Lewis, G.R. Little und G.J. Wright, Tetrahedron 26, 1311 (1970)
- 166) V.C. Dryuk, V.I. Avramenko und V.N. Yandovskii, J.C.S., Perkin II 1977, 1526
- 167) S.J. Angyal und R.M. Hoskinson, J. Chem. Soc. (London) 1962, 2985
- 168) O. Schweikert, Dissertation, Univ. Freiburg 1980
- 169) C. Krüger, O. Schweikert und H. Prinzbach, noch unveröffentlicht
- 170) K. Wallenfels, K. Friedrich, J. Rieser, W. Ertel und H.K. Thieme, Angew. Chem. 88, 311 (1976)
- 171) W.-D. Stohrer und R. Hoffmann, Angew. Chem. 84, 820 (1972)
- 172) G. Frenking, H. Kato, K. Hirao und K. Fukui, Bull. Chem. Soc. Jap. 48, 2769 (1975)
- 173) J. Catalán und M. Yáñez, J. Am. Chem. Soc. 100, 1398 (1978)
- 174a) E. Winterfeldt und H.-J. Dillinger, Chem. Ber. 99, 1558 (1966)

- 174b) R.M. Acheson und W.F. Elmore in Adv. Heterocycl. Chem., Vol. 23, S. 273, Academic Press, N.Y. 1978
- 175a) P.G. Gassman, I. Nishiguchi und H.-a. Yamamoto, J. Am. Chem. Soc. 97, 1600 (1975)
- b) P.G. Gassman, D.K. Dygos und J.E. Trent, J. Am. Chem. Soc. 92, 2084 (1970)
- c) G. Szeilmies und K. Mannhardt, Chem. Ber. 110, 2939 (1977)
- 176) R. Gleiter, M. Kobayashi, J. Spanget-Larsen, S. Gronowitz, A. Konar und M. Farnier, J. Org. Chem. 42, 2230 (1977)
- 177) M. Milun und J. Trinajstić, Croat. Chem. Acta 49, 107 (1977)
- 178) I.Y. Kvitko, N.B. Sokolova und L.S. Efros, Khim. Geterotsikl. Soedin 1973, 715 ; C.A. 79 : 42383f
- 179) I.Y. Kvitko, N.B. Sokolova, S.P. Fradkina und A.V. El'tsov, Zh. Org. Khim. 12, 1574 (1976) ; C.A. 86 : 16572z
- 180) K.N. Java, S. Soth, M. Farnier und C. Paulmier, C. R. Acad. Sci. Ser. C 281, 793 (1975)
- 181) S. Gronowitz und B. Persson, Acta Chem. Scand. 21, 812 (1967)
- 182) A. Bugge, Acta Chem. Scand. 22, 63 (1968)
- 183) A. Bugge, B. Gestblom und O. Hartmann, Acta Chem. Scand. 24, 105 (1970)
- 184) S. Gronowitz, I. Johnson und A. Bugge, Acta Chem. Scand. B 30, 417 (1976)
- 185) P.A. Clark, R. Gleiter und E. Heilbronner, Tetrahedron 29, 3085 (1973)
- 186) M. Constale, C. Guimon, J. Arriau und G. Pfister-Guillouzo, J. Heterocycl. Chem. 13, 231 (1976)
- 187) R.A.W. Johnstone und F.A. Mellon, J.C.S., Faraday II 1973, 1155
- 188) M.J.S. Dewar, Pure Appl. Chem. 44, 767 (1975)
- 189) A. Bugge, Acta Chem. Scand. 23, 1823 (1969)
- 190) V.P. Litvinov, J.L. Goldfarb, V.S. Bogdanov, I.P. Konjaeva

- und A.N. Sukiasjan, J. Prakt. Chem. 315, 850 (1973)
- 191) A. Bugge, B. Gestblom und O. Hartmann, Acta Chem. Scand. 24, 1953 (1970)
- 192) M. Farnier, S. Soth und P. Fournari, C. R. Acad. Sci. Ser. C 277, 1149 (1973)
- 193) S. Soth, M. Farnier und P. Fournari, Bull. Soc. Chim. Fr. 1975, 2511
- 194) S. Soth, M. Farnier und C. Paulmier, Can. J. Chem. 56, 1429 (1978)
- 195) B.-i. Tamamusi, H. Akiyama und S. Umezawa, Bull. Chem. Soc. Jap. 14, 318 (1939)
- 196) S. Umezawa, Bull. Chem. Soc. Jap. 14, 363 (1939)
- 197) C. Paulmier, J. Morel, D. Semard und P. Pastour, Bull. Soc. Chim. Fr. 1973, 2434
- 198a) S. Gronowitz, U. Rudén und B. Gestblom, Ark. Kemi 20, 297 (1962)
- b) Y.L. Gol'dfarb, V.P. Litvinov und S. Ozolins, Khim. Geterotsikl. Soedin, Akad. Nauk. Latv. SSR 1965, 687 C.A. 64 : 17562c
- 199) B. Gestblom, Acta Chem. Scand. 17, 280 (1963)
- 200) B. Gestblom, R.A. Hoffman und S. Rodmar, Acta Chem. Scand. 18, 1222 (1964)
- 201) D.S. Matteson und H.R. Snyder, J. Org. Chem. 22, 1500 (1957)
- 202) S. Gronowitz, C. Westerlund und A.-B. Hörnfeldt, Acta Chem. Scand. B 30, 391 (1976)
- 203) S. Gronowitz, T. Freijd und A.-B. Hörnfeldt, Chem. Scr. 5, 236 (1974)
- 204) H. Hemetsberger und D. Knittel, Monatsh. Chem. 103, 194 (1972)
- 205) R.M. Carr, R.O.C. Norman und J.M. Vernon, J.C.S. Chem. Commun. 1977, 854
- 206) J.D. Buckman, M. Bellas, H.K. Kim und L. Field, J. Org.

- Chem. 32, 1626 (1967)
- 207) J. Elguero, E. Gonzalez und R. Jacquier, Bull. Soc. Chim. Fr. 1967, 2998
- 208) D.L. Evans, D.K. Minster, U. Jordis, S.M. Hecht, A.L. Maz-zu jr. und A.I. Meyers, J. Org. Chem. 44, 497 (1979)
- 209) R. Kitzing, R. Fuchs, M. Joyeux und H. Prinzbach, Helv. Chim. Acta 51, 888 (1968)
- 210) H. Fritz, Persönliche Mitteilung
- 211a) E.A. Jauregui, F.H. Feretti und C.A. Ponce, Rev. Latino-am. Quim. 6, 13 (1975)
- b) S. Inagaki und Y. Hirabayashi, J. Am. Chem. Soc. 99, 7418 (1977)
- 212) H. Brintzinger und R. Titzmann, Chem. Ber. 85, 344 (1952)
- 213) W. Lwowski, T.J. Maricich und T.W. Mattingly jr., J. Am. Chem. Soc. 85, 1200 (1963)
- 214) R. Huisgen, Angew. Chem. 72, 359 (1960)
- 215) T.A. Foglia, E.T. Haeberer und G. Maerker, J. Am. Oil Chemists. Soc. 47, 27 (1970)
- 216) T.A. Foglia und D. Swern, J. Org. Chem. 31, 3625 (1966);
ibid 33, 766 (1968)
- 217a) L. Birckenbach und M. Linhard, Chem. Ber. 64B, 961 (1931)
- b) A. Hassner, R.P. Hoblitt, C. Heathcock, J.E. Kropp und M. Lorber, J. Am. Chem. Soc. 92, 1326 (1970)
- c) A. Hassner, Acc. Chem. Res. 4, 9 (1971)
- 218) K. Ponsold und W. Ihn, Tetrahedron Lett. 1970, 1125
- 219a) D.O. Spry, Tetrahedron Lett. 1977, 3611
- b) T.L. Gilchrist und C.J. Moody, Chem. Rev. 1977, 409
- 220) K.B. Sharpless, D.W. Patrick, L.K. Truesdale und S.A. Biller, J. Am. Chem. Soc. 97, 2305 (1975)
- 221) D.W. Patrick, Ph.D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge Mass. 1975
- 222) D.W. Patrick, L.K. Truesdale, S.A. Biller und K.B. Sharpless, J. Org. Chem. 43, 2628 (1978)

- 223) S.G. Hentges und K.B. Sharpless, J. Org. Chem. 45, 2257 (1980)
- 224) A.O. Chong, K. Oshima und K.B. Sharpless, J. Am. Chem. Soc. 99, 3420 (1977)
- 225) A.O. Chong, Ph.D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge Mass. 1976
- 226) J.-E. Bäckvall, Tetrahedron Lett. 1975, 2225
- 227) J.-E. Bäckvall, Ph.D. Thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm Schweden 1975
- 228) J.-E. Bäckvall und E.E. Björkman, J. Org. Chem. 45, 2893 (1980)
- 229) J.-E. Bäckvall, J.C.S. Chem. Commun. 1977, 413
- 230) K.B. Sharpless, A.O. Chong und K. Oshima, J. Org. Chem. 41, 177 (1976)
- 231) E. Herranz und K.B. Sharpless, J. Org. Chem. 43, 2544 (1978)
- 232a) F. Muth in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. 9, S. 641-4, Thieme, Stuttgart 1955
- b) J.F. Cordes und D. Marmann in Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 9, S. 384-392, Verlag Chemie, Weinheim 1975
- 233) J. Böeseken, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 41, 199 (1922)
- 234a) R. Criegee, Liebigs Ann. Chem. 522, 75 (1936)
- b) R. Criegee, B. Marchand und H. Wannowius, Liebigs Ann. Chem. 550, 99 (1942)
- 235) K.B. Sharpless, A.Y. Teranishi und J.-E. Bäckvall, J. Am. Chem. Soc. 99, 3120 (1977)
- 236) I. Dyong, G. Schulte, Q. Lam-Chi und H. Friege, Carbohydr. Res. 68, 257 (1979)
- 237) I. Dyong, Q. Lam-Chi, G. Schulte, B. Fraser-Reid und J.L. Primeau, Angew. Chem. 89, 565 (1977)
- 238) K. Heyns und J. Feldmann, Tetrahedron Lett. 1977, 2789
- 239) I. Dyong und N. Jersch, Chem. Ber. 112, 1849 (1979)

- 240) I. Dyong, N. Jersch und Q. Lam-Chi, Chem. Ber. 112, 1859 (1979)
- 241) E. Herranz, S.A. Biller und K.B. Sharpless, J. Am. Chem. Soc. 100, 3596 (1978)
- 242) E. Herranz und K.B. Sharpless, J. Org. Chem. 45, 2710 (1980)
- 243) J.-L. Pierre, Bull. Soc. Chim. Fr. 1970, 3116
- 244) F. Zymalkowski, Katalytische Hydrierungen im Organisch-Chemischen Laboratorium, F. Enke Verlag, Stuttgart 1965
- 245) G.C. Accrombessi, P. Geneste, J.-L. Olivé und A.A. Pavia, J. Org. Chem. 45, 4139 (1980)
- 246) H.G. Kuivila, Synthesis 1970, 499
- 247a) S.J. Cristol, J.Q. Weber und M.C. Brindell, J. Am. Chem. Soc. 78, 598 (1956)
- b) M. Schlosser in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. V/1b, S. 204-5, 217-9, Thieme, Stuttgart 1972
- 248) G. Höfle, W. Steglich und H. Vorbrüggen, Angew. Chem. 90, 602 (1978)
- 249) E.W. Garbisch jr., J. Am. Chem. Soc. 86, 5561 (1964)
- 250) H.B. Henbest und R.A.L. Wilson, J. Chem. Soc. 1957, 1958
- 251) A. Hasegawa und H.Z. Sable, J. Org. Chem. 31, 4154 (1966)
- 252) J.-E. Bäckvall, K. Oshima, R.E. Palermo und K.B. Sharpless, J. Org. Chem. 44, 1953 (1979)
- 253) R. Appel, Angew. Chem. 87, 863 (1975)
- 254) R. Appel und H.-D. Wihler, Chem. Ber. 109, 3446 (1976)
- 255a) R.G. Weiss und E.I. Snyder, J.C.S. Chem. Commun. 1968, 1358
- b) A.W. Friederang und D.S. Tarbell, J. Org. Chem. 33, 3797 (1968)
- c) R.G. Weiss und E.I. Snyder, J. Org. Chem. 35, 1627 (1970)
- 256) K. Tori, T. Komeno und T. Nakagawa, J. Org. Chem. 29, 1136 (1964)

- 257) R. Appel, F. Knoll, W. Michel, W. Morbach, H.-D. Wihler und H. Veltmann, Chem. Ber. 109, 58 (1976)
- 258) Chlorid ist eine um den Faktor 6 schlechtere Abgangsgruppe als die p-Toluolsulfonyl-Gruppe:
C.J.M. Stirling, Acc. Chem. Res. 12, 198 (1979)
- 259) W. Seppelt, Diplomarbeit, Univ. Freiburg 1975
- 260) G.W. Cowell und A. Ledwith, Quart. Rev. (London) 24, 119 (1970)
- 261a) R. Sustmann und H. Trill, Angew. Chem. 84, 887 (1972)
b) R. Sustmann, Pure Appl. Chem. 40, 569 (1974)
- 262) T. Clerc und E. Pretsch, Kernresonanzspektroskopie Teil I: Protonenresonanz, Akad. Verlagsgesellschaft, Frankfurt 1973
- 263) G. Brüntrup und M. Christl, Tetrahedron Lett. 1973, 3369
- 264a) G. Schröder, G. Frank und J.F.M. Oth, Angew. Chem. 85, 353 (1973)
b) G. Frank und G. Schröder, Chem. Ber. 108, 3736 (1975)
- 265) T. Suami, F.W. Lichtenthaler und S. Ogawa, Bull. Chem. Soc. Jap. 39, 170 (1966)
- 266a) J.B. Patrick, R.P. Williams, C.W. Waller und B.L. Hutchings, J. Am. Chem. Soc. 78, 2652 (1956)
b) G.R. Allen jr., J. Am. Chem. Soc. 78, 5691 (1956)
- 267) T. Suami, Ger.Offen. 2,723,417 (Cl. C07H15/22), 15 Dec 1977, Japan. Appl. 76/61,246, 28 May 1976
C.A. 88 : 105717j
- 268) S. Masamune, H. Cuts und M.G. Hogben, Tetrahedron Lett. 1966, 1017
- 269) W.G. Dauben und D.L. Whalen, Tetrahedron Lett. 1966, 3743
- 270) R. Furstoss und J.-M. Lehn, Bull. Soc. Chim. Fr. 1966, 2497
- 271) H.G. Cuts, E.N. Cain, H. Westberg und S. Masamune in R. Srinivasan und T.D. Roberts, Organic Photochemical Syntheses Vol. 1, S.83, Wiley Interscience, N.Y. 1971
- 272) E.N. Cain, R. Vukov und S. Masamune, J.C.S. Chem. Commun.

1969, 98

- 273) H.H. Westberg und R.N. Warrener, *Synthetic Commun.* 2, 43 (1972)
- 274) W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager und T. Toepel, *Liebigs Ann. Chem.* 560, 1 (1948)
- 275) W.G. Dauben, C.H. Schallhorn und D.L. Whalen, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 1446 (1971)
- 276) G. Mehta, A. Srikrishna und S.C. Suri, *J. Org. Chem.* 45, 5375 (1980)
- 277) T. Sasaki, K. Kanematsu und N. Okamura, *J. Org. Chem.* 40, 3322 (1975)
- 278) P.E. Eaton, *Tetrahedron* 35, 2189 (1979)
- 279) W.G. Dauben, M.G. Buzzolini, C.H. Schallhorn und D.L. Whalen, *Tetrahedron Lett.* 1970, 787
- 280) L. Cassar, P.E. Eaton und J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 3515 (1970) ; *ibid* 92, 6366 (1970)
- 281) L.A. Paquette und J.C. Stowell, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 2584 (1970)
- 282) L.A. Paquette, *Acc. Chem. Res.* 4, 280 (1971)
- 283) L.T. Scott und M. Jones jr., *Chem. Rev.* 72, 181 (1972)
- 284) L.A. Paquette, MTP (Med. Tech. Publ. Co.) *Int. Rev. Sci., Ser. One* 5, 127 (1973)
- 285) C.W. Jefford, *J. Chem. Educ.* 53, 477 (1976)
- 286) K.C. Bishop III, *Chem. Rev.* 76, 461 (1976)
- 287) L.A. Paquette und R.S. Beckley, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 1084 (1975)
- 288) L.A. Paquette, R.S. Beckley und W.B. Farnham, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 1089 (1975)
- 289) L.A. Paquette, J.S. Ward, R.A. Boggs und W.B. Farnham, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 1101 (1975)
- 290) L.A. Paquette, R.A. Boggs, W.B. Farnham und R.S. Beckley,

- J. Am. Chem. Soc. 97, 1112 (1975)
- 291) L.A. Paquette, R.A. Boggs und J.S. Ward, J. Am. Chem. Soc. 97, 1118 (1975)
- 292) R. Noyori, M. Yamakawa und H. Takaya, J. Am. Chem. Soc. 98, 1471 (1976)
- 293) L.A. Paquette und J.S. Ward, Tetrahedron Lett. 1972, 4909
- 294) E.W. Abel, M.A. Bennett und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1959, 3178
- 295) J.A. Osborne, F.H. Jardine, J.F. Young und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. |A| 1966, 1711
- 296) K. Tori und K. Kitahonoki, J. Am. Chem. Soc. 87, 386 (1965)
- 297) Y.E. Rhodes, P.E. Schueler und V.G. DiFate, Tetrahedron Lett. 1970, 2073
- 298) K. Kitahonoki, K. Sakurawi, K. Tori und M. Ueyama, Tetrahedron Lett. 1976, 263
- 299) A. de Meijere, C. Weitemeyer und O. Schallner, Chem. Ber. 110, 1504 (1977)
- 300) A.J. Fatiadi, Synthesis 1976, 65 ; *ibid* 1976, 133
- 301) W.R. Moore, W.R. Moser und J.E. LaPrade, J. Org. Chem. 28, 2200 (1963)
- 302) Prof. Dr. H. Volz, Inst. für Org. Chemie der Univ. Karlsruhe, Postfach 6380, 7500 Karlsruhe 1
- 303) J.T. Groves und C.A. Bernhardt, J. Org. Chem. 40, 2806 (1975)
- 304) C.A. Bernhardt, Ph.D. Thesis, University of Michigan, East Lansing, Michigan 1975 ; Diss. Abstr. Int. B 36, 1215 (1975)
- 305a) T. Tesuka, Y. Yamashita und T. Mukai, J. Am. Chem. Soc. 98, 6051 (1976)
- b) T. Mukai, T. Akihiro und A. Yamashita (Takasago Perfumery Co., Ltd.), Jpn. Kokai Tokyo Koho 78,112,865 (Cl. C07C13/62), 02 Oct 1978, Appl. 77/26,667, 11 Mar 1977 C.A. 90 : 103521h
- c) T. Mukai und Y. Yamashita, Tetrahedron Lett. 1978, 357

306) Herrn Dr. K.L. Loening sei für seine umfassende Auskunft recht herzlich gedankt:

Chemical Abstracts Service

Dr. Kurt L. Loening

Nomenclature Director

Attn:

2540 Olentangy River Road

PO Box 3012

Columbus OH 43210, USA

Lebenslauf

=====

Name : Klaus-Helmut Müller

Geburtsdatum, -ort : 24. September 1952, Graz

Staatsangehörigkeit : österreich

Eltern : Prof. Dr. H.R. Müller
Liselotte Müller, geb. Becker

04/1958 - 12/1962 : Volksschule "Nordschule" in Berlin-Zehlendorf

01/1963 - 04/1963 : Volksschule "Wallstraße I", Wolfenbüttel

04/1963 - 04/1971 : Altspr. und mathem. naturw. Gymnasium
"Große Schule" in Wolfenbüttel

17. Mai 1971 : Abitur

10/1971 - 07/1973 : Studium der Chemie, TU-Braunschweig

11. Oktober 1973 : Vordiplom

10/1973 - 01/1977 : Fortsetzung des Chemiestudiums an
Universität Freiburg

1.6.1976 - 31.1.1977 : Diplomarbeit unter Leitung von Herrn
Prof. Dr. H. Prinzbach

15. März 1977 : Diplom

1.2.1977 - 2.7.1981 : Promotion unter Leitung von Herrn
Prof. Dr. H. Prinzbach

05/1976 - 02/1980 : Wissenschaftliche Hilfskraft

seit 02/1980 : Wissenschaftlicher Mitarbeiter

